

UNTERSUCHUNG DER MÖGLICHKEITEN, GEBUNDENE ATOMZUSTÄNDE
IM RAHMEN DER SCHRÖDINGERTHEORIE MIT HARMONISCHEN
OSZILLATOREN ZU BESCHREIBEN

Christoph Biermann

1975

UNTERSUCHUNG DER MÖGLICHKEITEN, GEBUNDENE ATOMZUSTÄNDE
IM RAHMEN DER SCHRÖDINGERTHEORIE MIT HARMONISCHEN
OSZILLATOREN ZU BESCHREIBEN

D i s s e r t a t i o n
zur Erlangung des Doktorgrades
bei den Naturwissenschaftlichen Fachbereichen
der Johannes Gutenberg-Universität
zu Mainz

(Fachbereich Physik)

Christoph Biermann
geb. in Wanzleben/Börde

Mainz 1975



Dekan:

Professor Dr. D. Drechsel

1. Berichterstatter:

Professor Dr. W. Inthoff

2. Berichterstatter:

Professor Dr. G. Schubert

Tag der mündlichen Prüfung: 17.12.1975

Inhaltsverzeichnis

I	Einleitung	1
II	Schrödingergleichung für Coulomb- und Oszillatorpotential und ihre Transformation	4
	1. Separation der Schwerpunktsbewegung, Jacobi-Koordinaten	4
	2. Transformation der Radialgleichung für H	9
III	Prinzipielles Vorgehen im Mehr-Teilchen-Fall	12
	1. Zwei-Zentren-Problem	13
	2. Rotationsparabolische Koordinaten	16
	3. He-artige Atome	17
	4. Zweiter Zugang zu He-artigen Atomen	25
IV	Formeln für die Energien gebundener Zustände	29
	1. "Primitiv-Verfahren"	29
	2. Energieformel für Mehr-Elektronen-Atome in Analogie zur "Ein-Teilchen-Formel"	31
	a) He-artige Atome	35
	b) Li-artige Atome	39
	c) Be-artige Atome	42
	d) Ne und Atome mit Elektronen auf weiteren Schalen	43
V	Variationsverfahren	48
	1. Gängige Verfahren	
	a) Hartree-Fock-Gleichungen	48
	b) Hylleraas-Methode	49
	2. Wellenfunktion gekoppelter Oszillatoren als Näherungsansatz	52
	a) Konfigurationsraum des Coulomb-Potent.	52
	b) Konfigurationsraum gekop. Oszillatoren	59
	c) numerische Behandlung	64

VI	Ergebnisse	67
1.	Rechnungen gemäß Kapitel V	67
a)	Ergebnisse	67
b)	Zusammenfassung	71
2.	Verbesserungen der Näherung	73
a)	willkürliches Polynom	73
b)	Eigenfunktion modifizierter gekoppelter Oszillatoren	73
c)	andere Möglichkeiten	78
3.	Wellenfunktionen, radiale Ladungsdichte	80
4.	Angeregte S-Zustände	82
5.	Anwendung des Modells auf Drei-Elektronen-Atome	88
VII	Zusammenfassung	90

I Einleitung

In den letzten Jahren ist der seit Fock ¹⁾ bekannte Zusammenhang zwischen einem Teilchen in einem Oszillatorpotential und dem in einem Coulombpotential unter dem Aspekt der Gruppentheorie neu formuliert worden.

Es geht dabei darum, daß im stationären Fall das freie Wasserstoffatom nicht nur invariant ist gegenüber einer Drehung des dreidimensionalen Raumes, was zu einer $2l + 1$ -fachen Entartung führt (bei Drehimpulsquantenzahl l), sondern, daß es mit einem vierdimensionalen Oszillator verglichen werden kann. ²⁾

Diese zufällige Entartung hat ihren Grund in der Existenz einer zusätzlichen Erhaltungsgröße, dem Lenz-Laplace-Vektor, einem Charakteristikum des Coulombpotentials.

Welche Konsequenzen ergeben sich aus dem geschilderten Sachverhalt? Insbesondere an Eigenwerten und Eigenfunktionen sollte der "Zusammenhang" zwischen den Schrödingergleichungen für diese beiden Potentiale deutlich werden.

Das Ergebnis der Rechnungen kann man wie folgt zusammenfassen. Die zeitfreie radiale Schrödingergleichung für gebundene Zustände des Wasserstoffatoms läßt sich auf eine ebensolche Differentialgleichung für ein Oszillatorpotential transformieren. ³⁾

Diese Erkenntnis läßt sich auch durch die Faktorisierungsmethode ⁴⁾ gewinnen. Beide Probleme entsprechen verschie-

1) V. Fock, Z. Physik, 98, 145 (1935)

Fock löst die Schrödingergleichung für Wasserstoff im Impulsraum und findet als Transformationsgruppe dafür die vierdimensionale Drehgruppe.

2) G. Györgyi, Nuovo Cimento, 53 A, 717 (1968)

3) A. Giovannini und T. Tonietti, Nuovo Cimento, 54 A, 1 (1968)

4) L. Infeld und T. E. Hull, Rev. Mod. Phys., 23, 21 (1951)

denen Faktorisierungstypen und damit verschiedenen Algebren. Es kann eine Reduktion angegeben werden, die beide Typen verbindet. ¹⁾

Die vorliegende Arbeit untersucht, ob eine solche Beziehung auch zwischen heliumartigen bzw. anderen Mehrelektronenatomen und modifizierten gekoppelten Oszillatoren besteht. Es werden daher die entsprechenden Schrödingergleichungen diskutiert und transformiert.

Die Darstellung ergibt, daß sich die Focksche Entdeckung nicht in ähnlicher Weise wie oben verallgemeinern läßt. Jedoch kann man auf Grund der Analyse der Ergebnisse dieser Rechnung zu Näherungsansätzen gelangen, die insbesondere mit Erfolg auf Helium und He-ähnliche Atome für den Grundzustand und für angeregte Zustände angewendet werden können.

Sie liefern in jedem Fall Verbesserungen der Eigenfunktionen und der Energieeigenwerte gegenüber Ansätzen, die die Behandlung von Atomproblemen nur auf Oszillatoreigenfunktionen stützen. ²⁾

Symbolisch lassen sich Aufgabenstellung und mögliche Verfahren folgendermaßen veranschaulichen:

Oszillator ————— H - Atom

gekoppelte Oszillatoren ————[?]——— He - Atom

Die erste Zeile besagt, daß es eine "Abbildung" gibt, die die beiden Probleme ineinander überführt. Auf Grund dieser Aussage hofft man, wie es die zweite Zeile für zwei Teilchen andeutet, auf Möglichkeiten, die "Abbildung" auf

1) W. Miller, Jr., Lie Theory and Special Functions, Academic Press, New York and London (1968)

2) M. Moshinsky, The Harmonic Oscillator In Modern Physics: From Atoms to Quarks, Gordon and Breach Science Publishers, New York London Paris (1969)

Mehrelektronenatome verallgemeinern zu können. Wie sich schnell herausstellt, ist dies nicht möglich.

Die aus Vorschriften, die die Probleme "annähernd" ineinander überführen, resultierenden Verfahren sind nicht zwingend. Sie werden höchstens durch Hinweise auf Analogie plausibel.

Zwei naheliegende Verfahren lassen sich unterscheiden: Einmal rechnet man unter Verwendung des Näherungsansatzes im Raum des Heliumatoms (auf der rechten Seite der symbolischen Darstellung) und gelangt zu näherungsweiseigen Eigenfunktionen wie sie Hylleraas gefunden hat.¹⁾

Das andere Verfahren wird im Raum der Oszillatoren (auf der linken Seite) durchgeführt. Es liefert nicht so gute Energiewerte, besitzt aber als Vorteil eine größere methodische Konsistenz.

1) P. Gombàs, Theorie und Lösungsmethoden des Mehrteilchenproblems in der Wellenmechanik, Verlag Birkhäuser, Basel, 161 (1950)

Neben der Darstellung des Ansatzes von E. A. Hylleraas und der Ergebnisse findet man in diesem Buch Hinweise auf die Originalliteratur.

II Schrödingergleichung für Coulomb- und Oszillatorpotential und ihre Transformation

In diesem Kapitel soll gezeigt werden, wie man aus der radialen Schrödingergleichung für das Coulombpotential eine Radialgleichung für den vierdimensionalen harmonischen Oszillator gewinnen kann, so daß mit Kenntnis der Eigenfunktionen und Eigenwerte des einen Falles die entsprechenden Größen des korrespondierenden Problems bekannt sind. Dazu soll von den Hamiltonoperatoren ausgegangen werden. Dann wird die Schwerpunktsbewegung separiert und gezeigt, wie die Bewegung des Kerns berücksichtigt werden kann.

Als naheliegende Vorstufe zum Mehrelektronensystem wird der ebenfalls separable Fall eines Elektrons im Feld zweier ortsfester Coulombzentren behandelt. Da hier ein Vergleich mit gekoppelten Oszillatoren nur Übereinstimmung liefert, sofern ein Zentrum die Ladung Null besitzt, führt diese Überlegung wieder zum Ausgangspunkt zurück: zur Verwandtschaft beider Probleme, dieses Mal in elliptischen Koordinaten. Interessant ist es schließlich, sich den Zusammenhang noch in parabolischen Koordinaten anzusehen.

Ausgangspunkt für die Überlegungen ist der Hamiltonoperator für ein Atom mit n Elektronen und der Ladungszahl Z .

$$(1) \quad H = \sum_{i=1}^{n+1} \frac{p_i^2}{2m_i} + \sum_{\substack{i,j=1 \\ i > j}}^n \frac{e^2}{|\mu_i' - \mu_j'|} - \sum_{i=1}^n \frac{Ze^2}{|\mu_{n+1}' - \mu_i'|}$$

Der Kern befindet sich in μ_{n+1}' . Es gilt weiter: $m_{n+1} = M$, $m_i = m$ für $i=1,2,\dots,n$.

1. Separation des Schwerpunktes, Jacobi-Koordinaten

Die Koordinatentransformation $\mu_i'' = \mu_i'$; $\mu_{n+1}'' = \sqrt{\frac{M}{m}} \mu_{n+1}'$ und damit

$$p_i'' = p_i'; \quad p_{n+1}'' = \sqrt{\frac{m}{M}} p_{n+1}' \quad \text{liefert}$$

$$(2) \quad H'' = \frac{1}{2m} \sum_{i=1}^{n+1} p_i''^2 + \sum_{\substack{i=1 \\ j > i}}^n \frac{e^2}{|u_i'' - u_j''|} - \sum_{i=1}^n \frac{\sum_{k=1}^n e^2}{\left| \sqrt{\frac{m}{M}} u_{n+1}'' - u_i'' \right|}$$

Durch Ausführen einer geeigneten orthogonalen Transformation in (2) wird erreicht, daß in dem Potential, das nur von Differenzen von Vektoren abhängt, ein Vektor nicht mehr auftritt. Wegen der Translationsinvarianz kann die Schwerpunktsbewegung absepariert werden.

Die Impulssumme in (2) hat in den neuen Koordinaten die gleiche Gestalt, wie aus folgender Überlegung hervorgeht.

x_{ji}'' ist die j-te kartesische Komponente des i-ten Teilchens. Die Transformation lautet für $j=1,2,3$

$$x_{ji}'' = \sum_{k=1}^{n+1} a_{ik} x_{jk}'' \quad \text{oder} \quad x_{jk}'' = \sum_{i=1}^{n+1} a_{ik} x_{ji}'' . \text{ Damit folgt}$$

$$\frac{\partial}{\partial x_{ji}''} = \sum_{k=1}^{n+1} \frac{\partial x_{jk}''}{\partial x_{ji}''} \frac{\partial}{\partial x_{jk}''} = \sum_{k=1}^{n+1} a_{ki} \frac{\partial}{\partial x_{jk}''} \quad \text{und} \quad \frac{\partial^2}{\partial x_{jk}''^2} = \sum_{i=1}^{n+1} a_{ki} a_{ei} \frac{\partial^2}{\partial x_{ji}'' \partial x_{je}''} .$$

$$\text{Für } p_j''^2 = -\hbar^2 \sum_{i=1}^3 \sum_{k=1}^{n+1} \frac{\partial^2}{\partial x_{jk}''^2} \text{ erhält man } -\hbar^2 \sum_{j=1}^3 \sum_{i,k,e=1}^{n+1} a_{ki} a_{ei} \frac{\partial^2}{\partial x_{jk}'' \partial x_{je}''} .$$

Unter Beachtung der Orthogonalität der Matrix $\{a_{\mu\nu}\}$,

$$\sum_{k=1}^{n+1} a_{ki} a_{ek} = \delta_{ie}, \text{ kann die Summation ausgeführt werden, was zum gewünschten Ergebnis führt: } \sum_{i=1}^{n+1} p_i''^2 = -\hbar^2 \sum_{j=1}^3 \sum_{k=1}^{n+1} \frac{\partial^2}{\partial x_{jk}''^2} = \sum_{k=1}^{n+1} p_k''^2 .$$

Die Nenner der potentiellen Energie enthalten folgende Ausdrücke für $i=1,2,\dots,n$ ($j=1,2,3$)

$$(3) \quad \begin{aligned} x_{ji}'' - \sqrt{\frac{m}{M}} x_{j,n+1}'' &= \sum_{k=1}^{n+1} \left(a_{ki} - \sqrt{\frac{m}{M}} a_{k,n+1} \right) x_{jk}'' \quad \text{und} \\ x_{ji}'' - x_{je}'' &= \sum_{k=1}^{n+1} \left(a_{ki} - a_{ke} \right) x_{jk}'' ; \quad i = 1,2,\dots,n. \end{aligned}$$

Durch die Wahl $a_{n+1,i} = \sqrt{\frac{m}{M}} a_{n+1,n+1}$ für $i=1,2,\dots,n$ erreicht man, daß keine Komponenten von u_{n+1} in der potentiellen Energie enthalten sind. Nach Normierung ergibt die letzte Matrixzeile:

$$(4) \left\{ \sqrt{\frac{m}{n \cdot m + M}}, \sqrt{\frac{m}{m \cdot m + M}}, \sqrt{\frac{m}{n \cdot m + M}}, \dots, \sqrt{\frac{m}{m \cdot m + M}}, \sqrt{\frac{M}{m \cdot m + M}} \right\} : \text{Hieraus folgt}$$

$$A_{n+1}^* = \sqrt{\frac{m}{m \cdot m + M}} \left\{ \mu_1'' + \mu_2'' + \dots + \mu_n'' + \sqrt{\frac{M}{m}} \mu_{n+1}'' \right\} \propto \left\{ \mu_1' + \mu_2' + \dots + \mu_n' + \frac{M}{m} \mu_{n+1}' \right\}.$$

Die Schwerpunktkoordinaten sind damit eliminiert.

Zweckmäßig ist es, nun dafür zu sorgen, daß in (3) der Koeffizient von x_{ik} für $k = n$ verschwindet; $a_{ni} - a_{nn} = 0$ für $i=1,2,\dots,n-1$. Aus der Orthogonalität zu (4) läßt sich $a_{n+1,i}$ berechnen, anschließende Normierung ergibt die

$$(5) \text{ n-te Matrixzeile: } \left\{ \sqrt{\frac{M}{n(M+n \cdot m)}}, \sqrt{\frac{M}{n(M+n \cdot m)}}, \dots, \sqrt{\frac{M}{n(M+n \cdot m)}}, -\sqrt{\frac{n \cdot m}{M+n \cdot m}} \right\}.$$

Analog soll nun $a_{n+1,i} = -a_{n+1,n+1}$ Null sein für $i=1,2,\dots,n-2$.

Auch hier liefert die Verwendung der Orthogonalität, dieses Mal zu (4) und (5), und der Normierung die (n-1)-te

$$\text{Matrixzeile. } \left\{ \sqrt{\frac{1}{n(n-1)}}, \sqrt{\frac{1}{n(n-1)}}, \dots, \sqrt{\frac{1}{n(n-1)}}, \sqrt{\frac{n-1}{n}}, 0 \right\}$$

Auf diese Weise läßt sich die Matrix konstruieren. Zur Berechnung der letzten Zeile wurden n Angaben gefordert, im nächsten Schritt wurden $n-1$ Angaben verwendet, usw. Insgesamt wurden $\frac{1}{2}n(n+1)$ Bedingungen gestellt. Da die $(n+1)^2$ Matrixelemente durch $n+(n-1)+\dots+1$ Orthogonalitätsrelationen und $n+1$ Normierungsvorschriften eingeschränkt sind, besitzt die Matrix ebensoviele frei verfügbare Parameter wie vorgegeben wurden. Sie ist vollständig bestimmbar. Für $n=1,2,3$ lauten die Matrizen $\{a_{ik}\}$

$$\left\{ \begin{array}{cc} \sqrt{\frac{M}{M+m}} & -\sqrt{\frac{m}{M+m}} \\ \sqrt{\frac{m}{M+m}} & \sqrt{\frac{M}{M+m}} \end{array} \right\}; \quad \left\{ \begin{array}{ccc} \sqrt{\frac{1}{2}} & -\sqrt{\frac{1}{2}} & 0 \\ \sqrt{\frac{M}{2(M+2m)}} & \sqrt{\frac{M}{2(M+2m)}} & -\sqrt{\frac{2m}{M+2m}} \\ \sqrt{\frac{m}{M+2m}} & \sqrt{\frac{m}{M+2m}} & \sqrt{\frac{M}{M+2m}} \end{array} \right\};$$

$$\begin{pmatrix} \sqrt{\frac{1}{2}} & -\sqrt{\frac{1}{2}} & 0 & 0 \\ \sqrt{\frac{1}{6}} & \sqrt{\frac{1}{6}} & -\sqrt{\frac{2}{3}} & 0 \\ \sqrt{\frac{M}{3(M+3m)}} & \sqrt{\frac{M}{3(M+3m)}} & \sqrt{\frac{M}{3(M+3m)}} & -\sqrt{\frac{3m}{M+3m}} \\ \sqrt{\frac{m}{M+3m}} & \sqrt{\frac{m}{M+3m}} & \sqrt{\frac{m}{M+3m}} & \sqrt{\frac{M}{M+3m}} \end{pmatrix}$$

Nach Separation von p_{n+1}^2 ergeben sich die entsprechenden Hamiltonoperatoren zu

(6) $H^{(1)} = \frac{1}{2m} p_1^2 - \sqrt{\frac{M}{m+M}} \frac{ze^2}{|\mu_1|}$ bzw. $H = \frac{1}{2\mu} p^2 - \frac{ze^2}{|\mu|}$ für $\mu = \sqrt{\frac{m+M}{M}} \mu_1$
und $\mu = \frac{m+M}{m+M}$ bei $n=1$;

(7) $H^{(2)} = \frac{1}{2m} (p_1^2 + p_2^2) + \frac{e^2}{\sqrt{2} |\mu_1|} - \frac{ze^2}{\left| \frac{1}{\sqrt{2}} \mu_1 + \frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt{1 + \frac{2m}{M}} \mu_2 \right|} - \frac{ze^2}{\left| -\frac{1}{\sqrt{2}} \mu_1 + \frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt{1 + \frac{2m}{M}} \mu_2 \right|}$;

$$H^{(3)} = \frac{1}{2m} (p_1^2 + p_2^2 + p_3^2) + \frac{e^2}{\sqrt{2} |\mu_1|} + \frac{e^2}{\left| \frac{1}{\sqrt{2}} \mu_1 + \sqrt{\frac{3}{2}} \mu_2 \right|} + \frac{e^2}{\left| \frac{1}{\sqrt{2}} \mu_1 - \sqrt{\frac{3}{2}} \mu_2 \right|} - \frac{ze^2}{\left| \frac{1}{\sqrt{2}} \mu_1 + \frac{1}{\sqrt{6}} \mu_2 + \frac{1}{\sqrt{3}} \sqrt{1 + \frac{3m}{M}} \mu_3 \right|} - \frac{ze^2}{\left| -\frac{1}{\sqrt{2}} \mu_1 + \frac{1}{\sqrt{6}} \mu_2 + \frac{1}{\sqrt{3}} \sqrt{1 + \frac{3m}{M}} \mu_3 \right|} - \frac{ze^2}{\left| \frac{2}{3} \mu_2 + \frac{1}{\sqrt{3}} \sqrt{1 + \frac{3m}{M}} \mu_3 \right|}.$$

Es wurde nur für $n=1$, d.h. Einelektronensysteme, eine reduzierte Masse angegeben. Auch für $n>1$ kann eine solche Größe eingeführt werden.

Nur 2 Zeilen der Matrix A enthalten die Größen m und M . Die letzte bewirkt die Elimination der Schwerpunktskoordinate, während die vorletzte gerade zu einem Koeffizienten $\sqrt{1 + \frac{n \cdot m}{M}}$ bei der Koordinate μ_n führt. Deshalb wird

(8) definiert: $\delta_i = \mu_i$ für $i < n$ und $\delta_n = \sqrt{1 + \frac{n \cdot m}{M}} \mu_n$.

Will man nun die jetzt erhaltenen Nenner der Kern-Elektron-Wechselwirkung als neue Koordinaten μ^N einführen, so kann man dies durch Ausführung der Umkehrabbildung von (3)

erreichen. Es ist nur zu beachten, daß formal der Grenzübergang $M \rightarrow \infty$ auszuführen ist. Da der Rang um eins erniedrigt ist, muß die letzte Zeile und Spalte weggelassen werden.

$$(9) \quad x_{ji}^N = \sum_{\lambda=1}^n (A'^{-1})_{i\lambda} s_{j\lambda} \quad A' = \begin{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} & -\frac{1}{\sqrt{2}} & 0 & 0 & \dots & 0 & \dots & 0 \\ \frac{1}{\sqrt{6}} & \frac{1}{\sqrt{6}} & -\frac{2}{\sqrt{6}} & 0 & \dots & 0 & \dots & 0 \\ \frac{1}{\sqrt{12}} & \frac{1}{\sqrt{12}} & \frac{1}{\sqrt{12}} & -\frac{3}{\sqrt{12}} & \dots & 0 & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{1}{\sqrt{i(i+1)}} & \frac{1}{\sqrt{i(i+1)}} & \frac{1}{\sqrt{i(i+1)}} & \frac{1}{\sqrt{i(i+1)}} & \dots & \frac{1}{\sqrt{i(i+1)}} & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{1}{\sqrt{n}} & \frac{1}{\sqrt{n}} & \frac{1}{\sqrt{n}} & \frac{1}{\sqrt{n}} & \dots & \frac{1}{\sqrt{n}} & \dots & \frac{1}{\sqrt{n}} \end{pmatrix}$$

Ausgeschrieben bedeutet dies:

$$\delta_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} (\mu_1^N - \mu_2^N) \quad ; \quad \delta_2 = \frac{1}{\sqrt{6}} (\mu_1^N + \mu_2^N - 2\mu_3^N) \quad ; \quad \delta_3 = \frac{1}{\sqrt{12}} (\mu_1^N + \mu_2^N + \mu_3^N - 3\mu_4^N) \\ \delta_i = \frac{1}{\sqrt{i(i+1)}} (\mu_1^N + \mu_2^N + \dots + \mu_i^N - i\mu_{i+1}^N) \quad ; \quad \dots \quad ; \quad \delta_n = \frac{1}{\sqrt{n}} (\mu_1^N + \mu_2^N + \dots + \mu_{n-1}^N + \mu_n^N)$$

Der Satz der $\{\delta_i\}$ stellt gerade die Jacobi Koordinaten dar. Die kinetische Energie nimmt allerdings nicht mehr die einfache Gestalt $\sum_K p_K^2$ an. Denn $\frac{1}{2m} \sum_{K=1}^n p_K^2 = \frac{1}{2m} \sum_{K=1}^{n-1} p_K^{(s)2} + \frac{M+nm}{2mM} p_n^{(s)2}$.

Mit der Abbildung (9) folgt nun: $\varphi_i^{(s)} = -\frac{\hbar}{i} \sum_{K=1}^n \frac{\partial \mu_K^N}{\partial \delta_i} \frac{\partial}{\partial \mu_K^N} \equiv \sum_{K=1}^n a'_{iK} p_K^N(u)$

$$\frac{1}{2m} \sum_{i=1}^{n-1} p_i^{(s)2} + \frac{M+nm}{2mM} p_n^{(s)2} = \frac{1}{2m} \left\{ \sum_{i=1}^n \sum_{K=1}^n \sum_{\ell=1}^n a'_{iK} a'_{i\ell} p_K^N(u) p_\ell^N(u) - \sum_{K=1}^n \sum_{\ell=1}^n a'_{nK} a'_{n\ell} p_K^N(u) p_\ell^N(u) \right\} + \\ + \frac{M+nm}{2mM} \sum_{K=1}^n \sum_{\ell=1}^n a'_{nK} a'_{n\ell} p_K^N(u) p_\ell^N(u) \quad .$$

Unter Verwendung der orthonormalen Eigenschaften lassen sich die Summen auswerten, wenn man $a'_{nK} a'_{n\ell} = \frac{1}{n}$ für K, ℓ beachtet.

$$= \sum_{K=1}^n p_K^{N2} \left(\frac{n-1}{n} \frac{1}{2m} + \frac{M+nm}{2mMn} \right) + \sum_{K < \ell}^n p_K^N p_\ell^N \left(-\frac{1}{mn} + \frac{M+mn}{mnM} \right) \\ = \frac{1}{2\mu} \sum_{K=1}^n p_K^{N2} + \frac{1}{M} \sum_{K < \ell}^n p_K^N p_\ell^N \quad \text{mit} \quad \frac{1}{\mu} = \frac{1}{M} + \frac{1}{m}$$

Die Mitbewegung des Kerns ergibt zwei Anteile der kinetischen Energie. In einem Term tritt die reduzierte Masse auf. Der zweite Teil, der wegen der elektrostatischen Abstoßung der Elektronen einen Polarisierungseffekt beschreibt,¹⁾ braucht bei den in dieser Arbeit durchgeführten Rechnungen nicht berücksichtigt zu werden. Sein Beitrag ist sehr klein gegenüber dem des ersten Teils.

Im Verlauf dieser Arbeit werden atomare Einheiten verwendet, d.h., man setzt formal $\hbar=e=\mu=1$. Der Kern wird dann allerdings als unendlich schwer angesehen. Jedoch kann die Mitbewegung, soweit sie durch die reduzierte Masse erfaßt wird, in die Rechnungen eingehen, wenn die Ergebnisse der Theorie, z. B. die Ionisierungsenergie, anstatt mit den experimentellen Daten in Ry^∞ mit denen in $Ry^M = Ry^\infty \frac{M}{M+m}$ verglichen werden.

2. Transformation der Radialgleichung für Wasserstoff

Nachdem die reduzierten Operatoren für Atome angegeben worden sind, wird (6) aufgegriffen und der Zusammenhang mit dem Oszillatorproblem dargestellt. Die zeitfreie Schrödingergleichung lautet in sphärischen Polarkoordinaten nach Einsetzen der Eigenwerte für die Winkelterme:²⁾

$$(10) \quad \left\{ \frac{1}{2} \left(\frac{d^2}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{d}{dr} - \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} \right) + \frac{Z}{r} + E_H \right\} \psi(r) = 0$$

(11) Durch die Substitution $x = \sqrt{2} r$ geht (10) über in

1) H. A. Bethe und E. E. Salpeter, Quantum Mechanics of One- and Two-Electron Systems, in: S. Flügge (Hrsg.), Handbuch der Physik, Springer-Verlag, Berlin Göttingen Heidelberg, 35, 255 (1957)

2) Im Gegensatz zu Giovannini und Tonietti, a.a.O., beschränke ich mich auf die Dimension 3, da nur dieser Fall in der späteren Anwendung wichtig wird. Übrigens wurde dort ein Koeffizient vergessen; Vorzeichen und Exponent sind z. T. falsch. Außerdem genügt es hier, anstatt der dort ausgeführten vielen Substitutionen die eine wesentliche zu verwenden. An ihr wird das Prinzip deutlich.

$$(12) \quad \frac{1}{x^2} \left\{ \frac{1}{2} \left(\frac{d^2}{dx^2} + \frac{3}{x} \frac{d}{dx} - \frac{2\ell(2\ell+2)}{x^2} \right) + E_H x^2 + 2z \right\} \phi(x) = 0$$

Bis auf den Faktor $1/x^2$ ist dies die radiale Schrödingergleichung für den harmonischen Oszillator in 4 Dimensionen

(13) mit der Frequenz $\omega = \sqrt{-2E_H}$ und dem Energieeigenwert

(14) $E_{os} = 2Z$. Seine Energie beträgt $E_{os} = \omega (2n + 2l + 2)$.

Denn von den Eigenwerten $\omega(n'+l'+2)$ kommen nur solche zu geraden Funktionen in Frage, damit nach der Transformation (11) die Funktion in $r=0$ analytisch ist.

Damit findet man für E_H : $E_H = -\frac{1}{2} \frac{Z^2}{(1+n+l)^2}$ oder

$$(15) \quad E_H = -\frac{1}{2} \frac{Z^2}{(E_{os}/2\omega)^2}$$

Um einzusehen, daß es sich um den vierdimensionalen Oszillator handelt, soll $\Delta^{(1)}$ in Polarkoordinaten angegeben werden. Die kartesischen Komponenten des Vektors $\mathcal{C}$ werden durch die neuen Koordinaten $x, |\mathcal{C}|, \alpha, \beta, \gamma$ wie folgt ausgedrückt:

$$\begin{pmatrix} x \cos \alpha \sin \beta \sin \gamma \\ x \sin \alpha \sin \beta \sin \gamma \\ x \cos \beta \sin \gamma \\ x \cos \gamma \end{pmatrix}. \text{ Mit } \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & x^2 \sin^2 \beta \sin^2 \gamma & 0 & 0 \\ 0 & 0 & x^2 \sin^2 \gamma & 0 \\ 0 & 0 & 0 & x^2 \end{pmatrix}, \text{ dem metrischen}$$

Fundamentaltensor, folgt

$$\Delta = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{3}{x} \frac{\partial}{\partial x} + \frac{1}{x^2 \sin^2 \beta \sin^2 \gamma} \frac{\partial^2}{\partial \alpha^2} + \frac{1}{x^2 \sin^2 \gamma} \left(\frac{\partial^2}{\partial \beta^2} + \cot \beta \frac{\partial}{\partial \beta} \right) + \frac{1}{x^2} \left(\frac{\partial^2}{\partial \gamma^2} + 2 \cot \gamma \frac{\partial}{\partial \gamma} \right)$$

Da die potentielle Energie nur von x abhängt, kann man separieren.

$$\frac{d^2}{dx^2} \phi(x) = -m^2 \phi(x) \text{ und damit } \phi_m(x) = e^{\pm i m x} \quad (2)$$

Als zweite Eigenwertgleichung, nun in β , folgt

$$\frac{1}{x^2 \sin^2 \gamma} \left(-\frac{m^2}{\sin^2 \beta} + \frac{d^2}{d\beta^2} + \cot \beta \frac{d}{d\beta} + n(n+1) \right) \Psi_n^m(\beta) = 0$$

$$1) \quad \Delta = \frac{1}{\sqrt{g_4}} \sum_{i,k=1}^4 \frac{\partial}{\partial u^k} \sqrt{g_4} g^{ik} \frac{\partial}{\partial u^i}; u^i, i=1,2,3,4 \text{ neue Koordin.}, g_4 = |\{g_{ik}\}|^{\frac{1}{2}}$$

2) Auf die Eigenschaften der Eigenwerte und die Begründung dafür (Ganzzahligkeit, Schranken) braucht nicht eingegangen zu werden, da die Ausführungen sich nur in der zusätzlichen Dgl. für γ von den üblichen Darstellungen unterscheiden.

Der Eigenwert n wurde so gewählt, weil die Dgl. mit $y = \cos \vartheta$ in

$$\left\{ (1-y^2) \frac{d^2}{dy^2} - 2y \frac{d}{dy} - \frac{m^2}{1-y^2} + n(n+1) \right\} \Psi_n^m(y) = 0, \quad (1)$$

die Dgl. der zugeordneten Legendre-Polynome, übergeht, deren Lösung $P_n^m(y)$ ist. Nun muß folgende Dgl. untersucht werden:

$$(16) \quad \left\{ \frac{d^2}{d\vartheta^2} + 2 \cos \vartheta \frac{d}{d\vartheta} - \frac{n(n+1)}{\sin^2 \vartheta} + \lambda \right\} f(\vartheta) = 0$$

Mit der Abkürzung $\kappa = n+1$ und den Transformationen $z = \cos \vartheta$ und

$$\{f(\vartheta) = \sin^{\kappa}(\vartheta) C_{\kappa}^{\lambda}(z)\} \text{ folgt } \left\{ (1-z^2) \frac{d^2}{dz^2} - 2(\kappa+1)z \frac{d}{dz} + (\lambda+1-\kappa^2) \right\} C(z) = 0.$$

$$(17) \quad \text{Für } \lambda+1-\kappa^2 = v(\kappa) \text{ oder } v = \pm \sqrt{\lambda+1-\kappa^2} \text{ ist dies die Gegenbauer-Dgl.} \quad (2)$$

Die Lösung $C_{\kappa}^{\lambda}(z)$ soll für $z = \pm 1$ endlich bleiben, eine Eigenschaft, die nur die entsprechenden Polynome, also $v = 0, 1, 2, \dots$ besitzen. Folglich muß in (17) die positive Wurzel genommen werden, und der Radikand muß das Quadrat einer ganzen Zahl sein. Damit gilt $\lambda = N(N+2)$ und so $v = N - \kappa$, wobei $N = 0, 1, 2, \dots$ und $N \geq \kappa$.

Man erhält nun als Eigenfunktion des Winkelterms

$$\Psi_{N, \kappa, m}(\alpha, \beta, \vartheta) = \sin^{\kappa}(\vartheta) C_{N-\kappa}^{N+1}(\cos \vartheta) P_{\kappa}^m(\cos \vartheta) e^{im\alpha} \text{ mit dem Eigenwert } N(N+2).$$

Jetzt hat Δ die Gestalt $\frac{d^2}{dx^2} + \frac{3}{x} \frac{d}{dx} - \frac{N(N+2)}{x^2}$, wie sie

in (12) auftritt, falls $2l$ für N gesetzt wird.

Die "Ähnlichkeit" der Dglen (10) und (12) sieht man nicht nur über die Variablentransformation (11), sie läßt sich auch deutlich machen, indem man die jeweilige Eigenlösung durch hypergeometrische Funktionen ausdrückt. Koeffizienten- und Variablenvergleich³⁾ ergeben dann wieder den oben gefundenen, charakteristischen Zusammenhang für gebundene Zustände. Bei Streuzuständen ($E_H > 0$) wäre die Oszillatorfrequenz wegen (13) rein imaginär.

1) Z. B.: I. N. Sneddon, Spezielle Funktionen der mathematischen Physik, Bibliograph. Institut, Mannheim, 76 (1963)

2) A. Erdélyi, W. Magnus, F. Oberhettinger, Higher Transcendental Functions, McGraw-Hill Book Company, New York Toronto London, 1, 178 (1953)

3) Dies wird in der o. a. Arbeit von Giovannini und Tonietti durchgeführt.

III Prinzipielles Vorgehen im Mehr-Teilchen-Fall

Die geschilderte mathematische Verwandtschaft zweier physikalisch völlig verschiedener Potentiale läßt es reizvoll erscheinen, auch für andere Koordinaten und vor allem für ein Mehrelektronenatom nach Analogien zu Oszillatoren zu suchen.

Ziel dieser Arbeit ist es also, von

$$\psi(\varphi)_{\text{Os}_2} \xrightarrow{x^2=r} \psi(u)_H$$

$$\text{auf } \psi'(\varphi_1, \varphi_2)_{\text{Os}_2} \xrightarrow{?} ?_{\text{He}} \text{ zu schließen.}$$

Für das Fragezeichen hofft man nach geeigneter Transformation (analog $x^2=r$) der Eigenlösung von Oszillatoren Lösungen des He-Atoms zu erhalten. Ob dabei die Ausgangsgrößen gekoppelte Oszillatoren oder solche mit höherer Dimension sein müssen, ist zu untersuchen.

Diese Fälle sind streng als Mehrteilchenprobleme lösbar. Falls eine Übertragung gelänge, lägen auch für Mehrelektronenatome strenge Lösungen vor.

Selbst wenn, wie sich herausstellt, keine "Abbildung" gefunden werden kann, weist die "Analogie" einen Weg zur Konstruktion von Näherungswellenfunktionen. Diese Ansätze bieten den Vorteil, nicht als Produkte aus Einteilchenfunktionen angesetzt worden zu sein, wie es in einer Klasse der gängigen Rechenverfahren (Slaterdeterminante) der Fall ist.

Die andere Klasse verwendet willkürliche Funktionen in den Koordinaten des Konfigurationsraumes (Hylleraas). Neben einer Exponentialfunktion tritt hier ein Polynom auf. Die Frage, welche seiner Glieder zu berücksichtigen sind, sollte nicht durch den Einfluß auf die Energie, sondern durch eine Theorie entschieden werden. Durch diese Untersuchung können einige Parameter verständlicher werden.

1. Zwei-Zentren-Problem

Zunächst scheint das Wasserstoffmoleküllion mit zwei festen Coulombzentren der Ladungen Z_1 und Z_2 Erfolg zu versprechen. Denn wegen der Separabilität zerfällt das Problem in zwei Dglen, von denen jede einzeln ein Teilchen in einem Oszillatorpotential beschreiben könnte.

- (18) Die Schrödingergleichung $\left\{ \frac{\hbar^2}{2m} \Delta_{\mu} + \frac{Z_1 e^2}{|r_1|} + \frac{Z_2 e^2}{|r_2|} + \bar{E} \right\} \phi = 0$
 - r_1, r_2 sind die Abstände der Kerne vom Elektron (Masse m , Ort μ), R der Abstand von Kern zu Kern - ist in Sphäroidkoordinaten separabel. Eigenwerte und Eigenlösungen sind genau untersucht. ¹⁾

Mit $\xi = \frac{r_1 + r_2}{R}, 1 \leq \xi < \infty,$
 $\eta = \frac{r_1 - r_2}{R}, -1 \leq \eta \leq 1,$
 $\mu = \begin{pmatrix} \frac{R}{2} \sqrt{(\xi^2 - 1)(1 - \eta^2)} \cos \varphi \\ \frac{R}{2} \sqrt{(\xi^2 - 1)(1 - \eta^2)} \sin \varphi \\ \frac{R}{2} \xi \eta \end{pmatrix}$ wird aus (18)

$$\left\{ \frac{\hbar^2}{2m} \frac{4}{R^2 (\xi^2 - \eta^2)} \left[\frac{\partial}{\partial \xi} \left((\xi^2 - 1) \frac{\partial}{\partial \xi} \right) + \frac{\partial}{\partial \eta} \left((1 - \eta^2) \frac{\partial}{\partial \eta} \right) + \left(\frac{1}{\xi^2 - 1} + \frac{1}{1 - \eta^2} \right) \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right] + \frac{2Z_1 e^2}{R(\xi + \eta)} + \frac{2Z_2 e^2}{R(\xi - \eta)} + E \right\} \Psi(\xi, \eta, \varphi) = 0.$$

Trennung der Variablen, die Separationskonstanten sind λ und μ , ergibt:

$$\left(\frac{d^2}{d\varphi^2} + \mu^2 \right) F(\varphi) = 0$$

$$(19) \left\{ \frac{d}{d\xi} \left((\xi^2 - 1) \frac{d}{d\xi} \right) - \frac{\mu^2}{\xi^2 - 1} + \frac{R m e^2}{\hbar^2} (Z_1 + Z_2) \xi + \frac{E R^2 m}{2 \hbar^2} \xi^2 + \lambda \right\} X(\xi) = 0$$

$$(20) \left\{ \frac{d}{d\eta} \left((1 - \eta^2) \frac{d}{d\eta} \right) - \frac{\mu^2}{1 - \eta^2} - \frac{R m e^2}{\hbar^2} (Z_1 - Z_2) \eta - \frac{E R^2 m}{2 \hbar^2} \eta^2 - \lambda \right\} Y(\eta) = 0 \quad ^{2)}$$

In vierdimensionalen rotationselliptischen Koordinaten wird nun die Dgl. des Oszillators dargestellt. $|\varrho|$ ist der Abstand des schwingenden Teilchens vom Ursprung; in kartesischen Komponenten:

1) schon A. H. Wilson, Proc. Royal Soc., London, 118 A, 617 (1928)

2) Z. B.: D. R. Bates, Quantum Theory, Academic Press, New York and London, 1, 123 (1961)

$$\varphi = \begin{pmatrix} \frac{R}{2} \sqrt{(x^2-1)(1-y^2)} \cos \alpha \\ \frac{R}{2} \sqrt{(x^2-1)(1-y^2)} \sin \alpha \\ \frac{R}{2} xy \cos \beta \\ \frac{R}{2} xy \sin \beta \end{pmatrix} \quad \text{Damit wird } \{g_{ik}\} = \frac{R^2}{4} \begin{pmatrix} \frac{x^2-y^2}{x^2-1} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \frac{x^2-y^2}{1-y^2} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & (x^2-1)(1-y^2) & 0 \\ 0 & 0 & 0 & x^2 y^2 \end{pmatrix}$$

und schließlich ergibt sich für Δ :

$$\Delta = \frac{4}{R^2(x^2-y^2)} \left\{ (x^2-1) \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{3x^2-1}{x} \frac{\partial}{\partial x} + (1-y^2) \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{1-3y^2}{y} \frac{\partial}{\partial y} + \left(\frac{1}{x^2-1} + \frac{1}{1-y^2} \right) \frac{\partial^2}{\partial \alpha^2} + \left(\frac{1}{x^2} + \frac{1}{y^2} \right) \frac{\partial^2}{\partial \beta^2} \right\}.$$

(21) Für das Potential $V = \frac{1}{2} \omega^2 \varrho^2 = \frac{1}{2} \omega^2 \frac{R^2}{4} (x^2 + y^2 - 1)$ folgt die Gleichung

$$\begin{aligned} & \frac{4\hbar^2}{2mR^2(x^2-y^2)} \left\{ (x^2-1) \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{3x^2-1}{x} \frac{\partial}{\partial x} + \frac{1}{x^2-1} \frac{\partial^2}{\partial \alpha^2} - \frac{1}{x^2} \frac{\partial^2}{\partial \beta^2} + \frac{R^2 m}{2\hbar^2} (E_{\text{as}} + \frac{\omega^2 R^2}{8}) x^2 - \frac{\omega^2 R^4 m}{16\hbar^2} x^4 + \right. \\ (22) \quad & \left. + (1-y^2) \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{1-3y^2}{y} \frac{\partial}{\partial y} + \frac{1}{1-y^2} \frac{\partial^2}{\partial \alpha^2} + \frac{1}{y^2} \frac{\partial^2}{\partial \beta^2} - \frac{R^2 m}{2\hbar^2} (E_{\text{as}} + \frac{\omega^2 R^2}{8}) y^2 + \frac{\omega^2 R^4 m}{16\hbar^2} y^4 \right\} \Psi(x, y, \alpha, \beta) = 0 \end{aligned}$$

Statt (21) soll nun $V = \frac{1}{2} (\omega_1 \varrho_1^2 + \omega_2 \varrho_2^2)$ verwendet werden, ein Potential, das nur von $|\varrho_1|$ und $|\varrho_2|$ abhängt und einen zusätzlichen Parameter enthält. $|\varrho_1|$ und $|\varrho_2|$ sind die Abstände zwischen dem schwingenden Teilchen und den beiden festen Zentren $(0, 0, \frac{R}{2} \cos \beta, \frac{R}{2} \sin \beta)^T$ ($1-a$) und $(0, 0, -\frac{R}{2} \cos \beta, -\frac{R}{2} \sin \beta)^T$. a ist hierbei ein Parameter, der so angepaßt wird, daß die Dgl. separabel wird. Man findet $|\varrho_1| = \frac{R}{2} \sqrt{(x-y)^2 + 2axy + a(a-2)}$, $|\varrho_2| = \frac{R}{2} (x+y)$ und damit
$$V = \frac{R^2}{8} [(\omega_1^2 + \omega_2^2)(x^2 + y^2) + 2xy(\omega_2^2 - \omega_1^2 + a\omega_1^2) + a(a-2)\omega_1^2]$$

Aus dem Verschwinden des Koeffizienten von xy ergibt sich $a = (\omega_1^2 - \omega_2^2)/\omega_1^2$. Das Potential besitzt nun die Gestalt

$$V = \frac{R^2}{8} (\omega_1^2 + \omega_2^2) (x^2 + y^2 - a).$$

Auch harmonische Kräfte zu zwei Fixpunkten mit verschiedenen Kopplungskonstanten führen so zu der Dgl. (22). Es verschiebt sich nur die Energieskala um $\frac{R^2}{8} (\omega_1^2 + \omega_2^2) \frac{\omega_1^2}{\omega_1^2}$, und ω^2 wird durch $\omega_1^2 + \omega_2^2$ ersetzt.

Ein Separationsansatz verwandelt (22) in folgende 4 Dglen:

$$\left(\frac{d^2}{d\alpha^2} + \mu^2\right) A(\alpha) = 0 ; \quad \left(\frac{d^2}{d\beta^2} + \nu^2\right) B(\beta) = 0$$

$$(23) \quad \left\{ (x^2-1) \frac{d^2}{dx^2} + \frac{3x^2-1}{x} \frac{d}{dx} - \frac{\mu^2}{x^2-1} + \frac{\nu^2}{x^2} + \frac{R^2 m}{2\hbar^2} (E_{os} + \frac{\omega^2 R^2}{8}) x^2 - \frac{\omega^2 R^4 m}{16\hbar^2} x^4 + \lambda \right\} X(x) = 0$$

$$(24) \quad \left\{ (1-y^2) \frac{d^2}{dy^2} + \frac{1-3y^2}{y} \frac{d}{dy} - \frac{\mu^2}{1-y^2} - \frac{\nu^2}{y^2} - \frac{R^2 m}{2\hbar^2} (E_{os} + \frac{\omega^2 R^2}{8}) y^2 + \frac{\omega^2 R^4 m}{16\hbar^2} y^4 - \lambda \right\} Y(y) = 0$$

Nun sollen Transformationen (19), (20) in (23), (24) verwandeln. Dies kann durch die Wahl $x' = \sqrt{\frac{1+y}{2}}$ und $y' = \sqrt{\frac{1-y}{2}}$ bewirkt werden. Statt des ersten Systems hat man nun:

$$(25) \quad \left\{ (x'^2-1) \frac{d^2}{dx'^2} + \frac{3x'^2-1}{x'} \frac{d}{dx'} - \mu^2 \left(\frac{1}{x'^2-1} - \frac{1}{x'^2} \right) + \frac{8mR}{\hbar^2} (e^2(Z_1+Z_2) - ER) x'^2 + \frac{8ER^2 m}{\hbar^2} x'^4 + \left(4\lambda + \frac{2Rm}{\hbar^2} (ER - 2e^2(Z_1+Z_2)) \right) \right\} X'(x') = 0$$

$$(26) \quad \left\{ (1-y'^2) \frac{d^2}{dy'^2} + \frac{1-3y'^2}{y'} \frac{d}{dy'} - \mu^2 \left(\frac{1}{1-y'^2} + \frac{1}{y'^2} \right) - \frac{8mR}{\hbar^2} (e^2(Z_1-Z_2) - ER) y'^2 - \frac{8ER^2 m}{\hbar^2} y'^4 - \left(4\lambda + \frac{2Rm}{\hbar^2} (ER - 2e^2(Z_2-Z_1)) \right) \right\} Y'(y') = 0$$

Der Vergleich analoger Größen verlangt $\mu = \mu' = \nu'$. Weiter müssen die Faktoren bei x'^2 bzw. y'^2 bis auf das Vorzeichen übereinstimmen, wie (23) und (24) zeigen. Dies ist in (25) und (26) nur erfüllt, wenn $Z_2 - Z_1 = Z_1 + Z_2$ oder $Z_1 = 0$.

Hier stellt sich - dieses Mal in Sphäroidkoordinaten - wieder die Verwandtschaft des harmonischen Oszillators mit dem Coulombfall heraus. Weil der Zweizentren-Oszillator auf den gewöhnlichen Oszillator zurückführbar ist, ist das nicht verwunderlich. Ihm können deswegen nur die Einzentren-Coulombprobleme entsprechen, wenn auch jetzt das Kraftzentrum nicht im Ursprung zu liegen braucht.

Man könnte versucht sein, zwei vierdimensionale Oszillatoren verschiedener Frequenzen zu nehmen und jeweils geeignete Dglen zu koppeln, um (25) und (26) zu befriedigen. Das kann nicht erreicht werden, denn trotz Wahl verschiedener λ' in (23) und (24) müssen die Koeffizien-

ten von x^4 und y^4 betragsmäßig gleich sein, wie es (25) und (26) fordern. Dadurch ergeben sich wieder identische Oszillatoren. Eine "strenge" Transformationsbeziehung würde bedeuten, daß sich die Lösung des Zweizentrenproblems auf konfluente hypergeometrische Funktionen zurückführen ließe.

Der Versuch, das Zweizentren-Problem in nicht orthogonalen Koordinaten (etwa r_1, r_2 und $\arccos(\frac{d_1 d_2}{r_1 r_2})$) zu behandeln, scheitert ebenfalls. Es erübrigt sich, die Dgln anzuführen.

2. Rotationsparabolische Koordinaten

In rotationsparabolischen Koordinaten ¹⁾ entsteht eine interessante Beziehung zwischen den beiden ursprünglichen Problemen. Für den Coulombfall hat man mit

$$(27) \quad M = \left\{ \eta \cos \alpha; \eta \sin \alpha; \frac{1}{2}(\xi^2 + \eta^2) \right\}^T, \text{ d.h. } |M| = \frac{1}{2}(\xi^2 + \eta^2)$$

$$\left\{ \frac{1}{\xi^2 + \eta^2} \left[\frac{\partial^2}{\partial \xi^2} + \frac{1}{\xi} \frac{\partial}{\partial \xi} + \frac{\partial^2}{\partial \eta^2} + \frac{1}{\eta} \frac{\partial}{\partial \eta} + \frac{\xi^2 \eta^2 \partial^2}{\xi^2 \eta^2 \partial \alpha^2} \right] + \frac{4mZe^2}{\hbar^2(\xi^2 + \eta^2)} + \frac{2mE_H}{\hbar^2} \right\} \Psi = 0.$$

Separieren führt auf: $\left(\frac{d^2}{d\alpha^2} + n^2 \right) A(\alpha) = 0,$

$$(28) \quad \left\{ \frac{d^2}{d\xi^2} + \frac{1}{\xi} \frac{d}{d\xi} - \frac{n^2}{\xi^2} + \left(\frac{2mZe^2}{\hbar^2} - \lambda \right) + \frac{2mE_H}{\hbar^2} \xi^2 \right\} X(\xi) = 0,$$

$$(29) \quad \left\{ \frac{d^2}{d\eta^2} + \frac{1}{\eta} \frac{d}{d\eta} - \frac{n^2}{\eta^2} + \left(\frac{2mZe^2}{\hbar^2} + \lambda \right) - \frac{2mE_H}{\hbar^2} \eta^2 \right\} Y(\eta) = 0.$$

(28) und (29) sind gerade die Radialgleichungen zweier zweidimensionaler Oszillatoren gleicher Frequenz $\omega = \sqrt{\frac{2mE_H}{\hbar^2}}$

mit Energien $E_{0s} = \frac{1}{2} \left(\frac{2mZe^2}{\hbar^2} - \lambda \right) = \sqrt{\frac{2mE_H}{\hbar^2}} (1 + 2\nu + n)$

bzw. $E_{0s} = \frac{1}{2} \left(\frac{2mZe^2}{\hbar^2} + \lambda \right) = \sqrt{\frac{2mE_H}{\hbar^2}} (1 + 2\nu' + n)$

Nach Elimination von λ folgt die bekannte Energieformel

$$E_H = -\frac{1}{2} \frac{Z^2 e^4 m}{\hbar^2 (1 + n + \nu + \nu')^2}$$

1) J. Meixner und F. W. Schäfke, Mathieusche Funktionen und Sphäroidfunktionen, Springer-Verlag, Berlin Göttingen Heidelberg, 29 (1954)

In diesem Beispiel ist wegen Verwendung parabolischer Koordinaten keine Transformation nötig, um zum Oszillator zu gelangen. Das Quadrieren steckt im Ansatz (27). Hier entsprechen dem Coulombfall zwei zweidimensionale Oszillatoren.

3. He-artige Atome

Das dargelegte Prinzip soll jetzt auf He-artige Atome angewendet werden. Wenn man von der Elektron-Elektron-Abstoßung absieht, ist eine Übertragung möglich. Hier interessiert aber gerade diese Wechselwirkung.

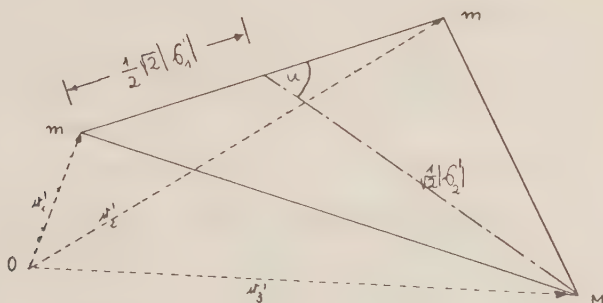
Ausgehend vom Operator (7) erhält man mit der Transformation (3)

$$(30) \quad \left\{ \frac{1}{2m} \left[p_1^2(\delta_1') + p_2^2(\delta_2') \left(1 + \frac{2m}{M} \right) \right] + \frac{e^2}{\sqrt{2} |\delta_1'|} - Ze^2 \left(\frac{1}{\sqrt{2} |\delta_1' + \delta_2'|} + \frac{1}{\sqrt{2} |\delta_1' - \delta_2'|} \right) - E \right\} \phi' = 0.$$

Durch Vergleich mit den ursprünglichen Koordinaten in (1) (vgl. Abb. 1) erkennt man:

$$|\delta_1' - \delta_2'| = \sqrt{2} |\delta_1'|; \quad |\delta_1' - \delta_3'| = \frac{1}{\sqrt{2}} |\delta_1' + \delta_2'|; \quad |\delta_2' - \delta_3'| = \frac{1}{\sqrt{2}} |\delta_1' - \delta_2'|$$

Abbildung 1 1)



1) H. Ruder, Z. Naturforsch., 23 a, 580 (1968)

Ruder verwendet für das Dreikörpersystem die eingezeichneten Koordinaten $\frac{1}{2}|\delta'_1|, \frac{1}{2}|\delta'_2|$ und u . Im Anschluß daran sollen nach einer Streckung der Vektoren δ'_1 und δ'_2 um $\alpha = \frac{2\sqrt{2} m Ze^2}{\hbar^2}$ d.h. $\delta_i = \alpha \delta'_i$, die Größen $s_i = |\delta'_i|$ und $u = \arccos\left(\frac{\delta'_1 \delta'_2}{s_1 s_2}\right)$ eingeführt werden. Sie beschreiben das Dreieck, dessen Orientierung durch drei weitere Winkel festzulegen ist.

Der zunächst zu untersuchende Grundzustand ist von ihnen unabhängig. In diesem Fall wird aus (30) die Schrödingergleichung: 1)

$$(31) \quad \left\{ \frac{\partial^2}{\partial s_1^2} + \frac{2}{s_1} \frac{\partial}{\partial s_1} + \frac{1}{s_1^2} \left(\frac{\partial^2}{\partial u^2} + \cot u \frac{\partial}{\partial u} \right) + \left(1 + \frac{2m}{M} \right) \left[\frac{\partial^2}{\partial s_2^2} + \frac{2}{s_2} \frac{\partial}{\partial s_2} + \frac{1}{s_2^2} \left(\frac{\partial^2}{\partial u^2} + \cot u \frac{\partial}{\partial u} \right) \right] + \right. \\ \left. + \frac{1}{\sqrt{s_1^2 + s_2^2 - 2s_1 s_2 \cos u}} + \frac{1}{\sqrt{s_1^2 + s_2^2 + 2s_1 s_2 \cos u}} - \frac{1}{2Z s_1} + \frac{E \hbar^2}{4m Z^2 e^4} \right\} \phi = 0$$

Wenn das unterstellte Prinzip hier Gültigkeit besitzt, so sollte sich (31) aus einer Dgl. für zwei gekoppelte Oszillatoren herleiten lassen. Neben $V = \frac{1}{2} [\omega_{12}^2 (\varphi'_1 - \varphi'_2)^2 + \omega_{13}^2 (\varphi'_1 - \varphi'_3)^2 + \omega_{23}^2 (\varphi'_2 - \varphi'_3)^2]$ muß man zur Untersuchung noch Δ für den Grundzustand des vierdimensionalen Zweikörperproblems kennen, der hier behandelt werden soll.

Koordinaten sind hier, ähnlich wie oben, $|\varphi_1|, |\varphi_2|$ und der Winkel v , die der Festlegung des Dreiecks dienen, und Winkel, die die Orientierung im Raum angeben.

Am schnellsten läßt sich Δ wohl folgendermaßen berechnen:

$$\Delta_j = \sum_{i=1}^n \frac{\partial^2}{\partial y_i^{(j)2}}, \text{ wobei die } y_i^{(j)} \text{ die kartesischen Komponenten des Teilchens } j \text{ (} j=1,2 \text{) sind. Mit } x_1 = |\varphi_1|, x_2 = |\varphi_2| \text{ und } v = \arccos \frac{\varphi_1 \varphi_2}{x_1 x_2} \text{ sind die partiellen Ableitungen:}$$

$$\frac{\partial}{\partial y_i^{(j)}} = \frac{\partial x_i}{\partial y_i^{(j)}} \frac{\partial}{\partial x_i} + \frac{\partial v}{\partial y_i^{(j)}} \frac{\partial}{\partial v} = \frac{y_i^{(j)}}{x_j} \frac{\partial}{\partial x_j} + \frac{1}{x_j \sin v} \left(\cos v \frac{y_i^{(j)}}{x_j} - \frac{y_i^{(k)}}{x_k} \right) \frac{\partial}{\partial v}; \quad k=1,2 \quad j \neq k$$

$$\frac{\partial^2}{\partial y_i^{(j)2}} = \frac{y_i^{(j)2}}{x_j^2} \frac{\partial^2}{\partial x_j^2} + \frac{1}{x_j} \left(1 - \frac{y_i^{(j)2}}{x_j^2} \right) \frac{\partial}{\partial x_j} + \frac{1}{x_j^2 \sin^2 v} \left(\cos^2 v \frac{y_i^{(j)2}}{x_j^2} - \frac{2 y_i^{(j)} y_i^{(k)}}{x_j x_k} \cos v + \frac{y_i^{(k)2}}{x_k^2} \right) \frac{\partial^2}{\partial v^2} +$$

$$+ \frac{1}{x_j^2} \left\{ \cot v \left(1 - 2 \frac{y_i^{(j)2}}{x_j^2} \right) + \frac{1}{\sin^3 v} \left[2 \frac{y_i^{(j)} y_i^{(k)}}{x_j x_k} - \cos v \left(\frac{y_i^{(j)2}}{x_j^2} + \frac{y_i^{(k)2}}{x_k^2} \right) \right] \right\} \frac{\partial}{\partial v}$$

Bei der Summation über i ist $\sum_{i=1}^4 \gamma_i^{(j)2} = x_j^2$ und
 $\sum_{i=1}^4 \frac{\gamma_i^{(j)} \gamma_i^{(k)}}{x_j x_k} = \cos v \quad (j \neq k)$ zu beachten, so daß gilt:

$$\Delta_j = \frac{\partial^2}{\partial x_j^2} + \frac{3}{x_j} \frac{\partial}{\partial x_j} + \frac{1}{x_j^2} \left(\frac{\partial^2}{\partial v^2} + 2 \cos v \frac{\partial}{\partial v} \right)$$

Mit dem Oszillatorpotential und $\varphi_j = \sqrt{\frac{\mu_j}{\hbar}} \varphi_j'$ (reduzierte Masse μ_j) hat man die Schrödingergleichung

$$(32) \quad \left[\sum_{j=1}^2 \left\{ \frac{\partial^2}{\partial x_j^2} + \frac{3}{x_j} \frac{\partial}{\partial x_j} + \frac{1}{x_j^2} \left(\frac{\partial^2}{\partial v^2} + 2 \cos v \frac{\partial}{\partial v} \right) - a_j x_j^2 \right\} - b x_1 x_2 \cos v + 2E \right] \Psi = 0$$

wobei die folgenden Abkürzungen verwendet werden:

$$a_1 = \left(\omega_{12}^2 + \frac{\omega_{13}^2 + \omega_{23}^2}{4} \right) \frac{\hbar^2}{\mu_1} ; \quad a_2 = \left(\omega_{13}^2 + \omega_{23}^2 \right) \frac{\hbar^2}{\mu_2} ; \quad b = \left(\omega_{13}^2 - \omega_{23}^2 \right) \frac{\hbar^2}{\sqrt{\mu_1 \mu_2}}$$

Da die Koeffizienten bei der Wechselwirkung zwischen Kern und Elektronen gleich sind, sollte man auch hier annehmen, daß die Koppelung zwischen Teilchen 1 und 3 bzw. 2 und 3 gleich stark ist: $\omega_{13}^2 - \omega_{23}^2 = 0$. Dies hätte sofort den Zerfall in zwei Oszillatoren mit verschiedenen Frequenzen zur Folge. Man könnte ihn als Pendant zum He-Atom ohne Elektron-Elektron-Abstoßung ansehen, d.h. zwei getrennte He-ähnliche Dglen mit verschiedenen Konstanten. Weil gerade die Koppelung interessiert, soll $\omega_{13}^2 - \omega_{23}^2 \neq 0$ gelten.

Die strenge Lösung findet man nach dem Standardverfahren. Es sind Eigenwerte und Eigenvektoren einer quadratischen Form und daraus eine Transformation, die auf separable Gestalt führt, zu berechnen.

Nach erfolgter Drehung

$$(33) \quad \begin{pmatrix} \varphi_1'' \\ \varphi_2'' \end{pmatrix} = \left[2(a_1 - a_2^2 + b^2) \right]^{-\frac{1}{2}} \begin{pmatrix} c \left[\sqrt{(a_1 - a_2)^2 + b^2} - (a_1 - a_2) \right]^{-\frac{1}{2}} c \left[\sqrt{(a_1 - a_2)^2 + b^2} + (a_1 - a_2) \right]^{-\frac{1}{2}} \\ \left[\sqrt{(a_1 - a_2)^2 + b^2} - (a_1 - a_2) \right]^{\frac{1}{2}} - \left[\sqrt{(a_1 - a_2)^2 + b^2} + (a_1 - a_2) \right]^{\frac{1}{2}} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \varphi_1 \\ \varphi_2 \end{pmatrix}$$

findet man

$$\left[\sum_{j=1}^2 \left\{ \frac{\partial^2}{\partial x_j'^2} + \frac{3}{x_j'} \frac{\partial}{\partial x_j'} + \frac{1}{x_j'^2} \left(\frac{\partial^2}{\partial v'^2} + 2 \cos v' \frac{\partial}{\partial v'} \right) - a_j'^2 x_j'^2 \right\} + 2E \right] \Psi''(x_1', x_2', v') = 0$$

mit

$$a_{1,2}^{n^2} = a_1 + a_2 \pm \sqrt{(a_1 - a_2)^2 + b^2}.$$

Es tritt nicht mehr v sondern v^u auf, da $\cos v = \frac{x_1 x_2}{x_1 x_2} + \cos v^u = \frac{x_1^u x_2^u}{x_1 x_2}$

Denn z.B. gilt für $a_1 = a_2$:

$$\cos v^u = \left\{ 1 + 4 \frac{x_1^2 x_2^2}{(x_1^2 - x_2^2)^2} \sin^2 v \right\}^{-\frac{1}{2}}.$$

Die Eigenwertgleichung für den Winkel stimmt mit (16) überein, wenn $n=0$ gesetzt wird. Die Lösung ist daher $C_N^A(\cos v^u)$ oder $U_N(\cos v^u)$, ein Tschebyscheff-Polynom zweiter Art.

Weiter hat man die Gleichungen

$$\left\{ \frac{d^2}{dx_j^{n^2}} + \frac{3}{x_j^u} \frac{d}{dx_j^u} - \frac{N(N+2)}{x_j^{n^2}} - a_j^{n^2} x_j^{n^2} + 2 E_j \right\} \psi_j^u(x_j^u) = 0$$

$$(34) \text{ mit der Lösung } \psi_j^{n_1, N}(x_j^u) = a_j^{\frac{N}{2}} x_j^{n_1, N} {}_1F_1(-n_1, N+2; a_j^u x_j^{n^2}) \exp\left(-\frac{a_j^u}{2} x_j^{n^2}\right)$$

${}_1F_1(-n_1, N+2; a_j^u x_j^{n^2})$ ist die konfluente hypergeometrische Reihe.

$$(34') \text{ Damit findet man als Lösung von (32) } \Psi^u = \psi_1^{n_1, N}(x_1^u) \psi_2^{n_2, N}(x_2^u) U_N(\cos v^u)$$

Durch Ausführung der Umkehrabbildung ist nun Ψ bekannt.

Die S-Zustände zweier Teilchen werden nicht nur durch 2 sondern durch 3 Quantenzahlen beschrieben. Gerade durch diesen zusätzlichen Freiheitsgrad, hier durch den Winkel, wird der Korrelationseffekt garantiert.

Diesem Sachverhalt entspricht die aus Rechnungen mit Korrelationswechselwirkung ¹⁾ bekannte Tatsache, daß zu den S-Zuständen im Ein-Teilchen-Bild auch Zustände mit Drehimpulsen 1, $l > 0$, beitragen. Es müssen nur geeignete Zustände addiert werden.

Das Ziel dieser Überlegungen besteht jedoch darin, die Gleichungen (31) und (32) in Beziehung zu setzen. Wegen der komplizierten Transformation von v auf v^u wird zum Vergleich nicht die Gleichung (32) herangezogen.

Die Frage der Winkelkorrelation reduziert sich nun auf die Verknüpfung zwischen u und v . Unterstellt man Separa-

1) J. C. Slater, Quantum Theory Of Atomic Structure, McGraw-Hill Book Company, New York Toronto London, 2, 31 (1960)

bilität oder, noch spezieller, Unabhängigkeit des Potentials vom Winkel, so muß man die Lösungen der Dglen

$$\left\{ \frac{d^2}{du^2} + \alpha u \frac{d}{du} + \alpha_u \right\} U(u) \quad \text{und} \quad \left\{ \frac{d^2}{dv^2} + 2 \alpha v \frac{d}{dv} + \alpha_v \right\} V(v)$$

durch gleiche Funktionen ausdrücken und Argumente und Parameter miteinander vergleichen; d.h.

$$U \rightarrow {}_2F_1(-n, n+1; 1; \frac{1-\cos u}{2}) \quad \text{mit} \quad V \rightarrow (N+1) {}_2F_1(-N, N+1; \frac{3}{2}; \frac{1-\cos v}{2})$$

Da eine Anpassung nicht möglich ist, sei (in (16)) $n \neq 0$.

An Stelle von V erscheint die Vergleichsfunktion

$$\sin^n v \, {}_{N-n}C_{n-n}(\cos v) = \frac{(N+n+1)!}{(2n+1)!(N-n)!} \sin^n v \, {}_2F_1(-N, n, N+n+2; n+\frac{3}{2}; \frac{1-\cos v}{2})^{1)}$$

Von dem Faktor $\sin^n v$ abgesehen ergibt die Wahl $n = -\frac{1}{2}, n' = N + \frac{1}{2}$,

$u = v$ Übereinstimmung. Das Abspalten des störenden Terms

durch den Ansatz $\phi = (\sin v)^{-\frac{1}{2}} \psi$ führt für (32) zur

folgenden Differentialgleichung:

$$(35) \quad \left[\sum_{j=1}^3 \left\{ \frac{\partial^2}{\partial x_j^2} + \frac{3}{x_j} \frac{\partial}{\partial x_j} + \frac{1}{x_j^2} \left(\frac{\partial^2}{\partial v^2} + \alpha v \frac{\partial}{\partial v} \right) - a_j x_j^2 \right\} - \right. \\ \left. - b x_1 x_2 \cos v + \left(\frac{3}{4} - \frac{1}{4 \sin^2 v} \right) \left(\frac{1}{x_1^2} + \frac{1}{x_2^2} \right) + 2E \right] \phi = 0$$

Wenn auch das ursprüngliche Potential durch einen additiven Term verändert wird, hat man nun durch den Ansatz $u=v$ wenigstens die "richtige" u -Abhängigkeit des kinetischen Anteils des Hamiltonoperators.

(36) Bei Verwendung von $u = 2v + \text{const}$ wird aus dem Winkelterm:

$$4 \left[\frac{\partial^2}{\partial u^2} + \left(\alpha u - \cos u \right) + \frac{1}{\sin(u - \cos u)} \right] \frac{\partial}{\partial u}$$

Nun wird besprochen, welche Transformationen der Radialterme der Gleichungen (31) und (35) in Übereinstimmung bringen können.

Mit dem Ansatz $s_j = s_j(x_j)$ und den Abkürzungen $S_j' \equiv \frac{ds_j}{dx_j}$; $S_j'' \equiv \frac{dS_j'}{dx_j}$ geht (35) über in

1) Vgl. z. B.: I. N. Sneddon, Spezielle Funktionen der math. Physik, Bibliograph. Institut, Mannheim, 58, 93, 94 (1963); woraus man die Umrechnungen der speziellen Funktionen auf die hypergeometrischen Reihen entnehmen kann.

$$\left\{ \sum_{j=1}^2 S_j^2 \left[\frac{\partial^2}{\partial S_j^2} + \frac{S_j'' + \frac{3}{2} S_j'}{S_j^2} \frac{\partial}{\partial S_j} + \frac{1}{X_j^2 S_j^2} \left(\frac{\partial^2}{\partial v^2} + 4g v \frac{\partial}{\partial v} \right) - a_j \frac{X_j^2}{S_j^2} + 2 \frac{E_j}{S_j^2} \right] - \right. \\ \left. - b X_1 X_2 \omega v + \left(\frac{3}{4} - \frac{1}{4 \sin^2 v} \right) \left(\frac{1}{X_1^2} + \frac{1}{X_2^2} \right) \right\} \mathcal{V} = 0$$

Um eine "ähnliche" Struktur des Δ -Operators wie in (31) entstehen zu lassen, wird s_j^2 ausgeklammert. Die Koeffizienten der partiellen Ableitungen sind richtig angepaßt, wenn man fordert, daß

1. der Winkelterm nach der Transformation in den transformierten Radien wieder den Faktor s_j^{-2} besitzt, d.h.

$$\frac{F(u)}{S_j^2 X_j^2} = \frac{G(u)}{S_j^2} \quad \text{oder} \quad S_j = X_j \sqrt{\frac{F(u)}{G(u)}}$$

2. der Faktor bei der ersten Ableitung $\frac{2}{S_j}$ ist, d.h.

$$\frac{S_j'' + \frac{3}{2} \frac{S_j'}{S_j}}{S_j^2} = \frac{2}{S_j}$$

Diese Differentialgleichung wird nach Multiplikation mit s_j^2 exakt und hat die Lösung (c_j^i sind Konstanten)

$$S_j = c_j^1 X_j^2 + c_j^2$$

3. der Ausdruck $\frac{X_j^2}{S_j^2}$ proportional 1, $\frac{1}{S_j}$ oder $\frac{1}{S_j^2}$ wird:

$$a) S_j \propto X_j^2, \quad b) S_j \propto X_j^4, \quad c) S_j \propto \exp(c X_j^2)$$

4. auch für $2 \frac{E_j}{S_j^2}$ Ähnliches wie für 3. gilt, d.h. $\propto s_j^i$

$$a) S_j \propto X_j \quad b) S_j \propto X_j^2 \quad c) S_j \propto \exp(c X_j)$$

- (37) Allen Forderungen genügt nur $s_j = c_j x_j^2$, so daß folgende Gleichung entsteht:

$$\left\{ \sum_{j=1}^2 \left\{ 4 c_j S_j \left[\frac{\partial^2}{\partial S_j^2} + \frac{2}{S_j} \frac{\partial}{\partial S_j} + \frac{1}{4 S_j^2} \left(\frac{\partial^2}{\partial v^2} + 4g v \frac{\partial}{\partial v} \right) + \frac{E_j}{2 c_j} - \frac{a_j}{4 c_j^2} \right] \right\} - \right. \\ \left. - \frac{b}{\sqrt{c_1 c_2}} \sqrt{S_1 S_2} \omega v + \left(\frac{3}{4} - \frac{1}{4 \sin^2 v} \right) \left(\frac{c_1}{S_1} + \frac{c_2}{S_2} \right) \right\} \mathcal{V}' = 0$$

Zieht man den Term $\frac{c_j}{s_j} f(v)$ unter das Summenzeichen, ändert sich nur der Koeffizient von $\frac{1}{4s_j^2}$ innerhalb der eckigen Klammer.

$$(38) \quad \left\{ \sum_{j=1}^2 4c_j s_j \left[\frac{\partial^2}{\partial s_j^2} + \frac{2}{s_j} \frac{\partial}{\partial s_j} + \frac{1}{4s_j^2} \left(\frac{\partial^2}{\partial v^2} + dg v \frac{\partial}{\partial v} + \frac{3}{4} - \frac{1}{4v^2} \right) + \frac{(E_j/2c_j)}{s_j} - \frac{q_j}{4c_j^2} \right] - \frac{6}{\sqrt{c_1 c_2}} \sqrt{s_1 s_2} \cos v \right\} \mathcal{V} = 0$$

Es fällt auf, daß das nach der Transformation entstandene "Potential" proportional s_j^{-1} ist, wenn man den Term $\sqrt{s_1 s_2}$ außer acht läßt.

Dagegen ist das Potential in (31) proportional $|\sigma_1 \pm \sigma_2|^{-1}$.

(39) Unterstellt man unendlich schwere Masse des Kerns, so ergibt sich an Stelle von (31) mit der Wahl $M_1 = (\sigma_2 - \sigma_1)/\sqrt{2}$ und den Koordinaten $r_j = |M_j|$; $u' = \arccos(M_1 M_2 / r_1 r_2)$

$$(40) \quad \left[\sum_{j=1}^2 \left\{ \frac{\partial^2}{\partial r_j^2} + \frac{2}{r_j} \frac{\partial}{\partial r_j} + \frac{1}{r_j^2} \left(\frac{\partial^2}{\partial u'^2} + dg u' \frac{\partial}{\partial u'} \right) + \frac{1}{\sqrt{2} r_j} + \frac{E_j}{4m^2 c^4} \right\} - \frac{1}{\sqrt{2} Z} \frac{1}{M_2 - M_1} \right] \Phi' = 0$$

wobei anstatt E wegen der Annahme $M \rightarrow \infty$ $E' (= E'_1 + E'_2)$ gesetzt worden ist. Bei Vergleichen mit Messungen muß die Mitbewegung des Kerns, wie vorn erläutert, beachtet werden.

Es hat sich nun ein neuer Winkel u' ergeben. Dieser soll nun für u in die bisherigen Rechnungen eingehen.

Der Vergleich mit (38) zeigt, daß neben dem Problem der Wechselwirkung (und des Winkels) die Faktoren $4c_j s_j$ eine Übereinstimmung verhindern. Während man $c_j = 1/4$ wählen kann, bleibt s_j stehen, so daß die kinetischen Energieteile voneinander abweichen. Man könnte daran denken, z.B. durch $c_j = c_j(s_k)$, $j \neq k$, die Koeffizienten gleich zu machen, doch führt eine solche Annahme nicht zum Ziel. Im übrigen treten nun auch gemischte Ableitungen $\frac{\partial^2}{\partial s_1 \partial s_2}$ auf. Das Problem des koordinatenabhängigen Faktors muß schon aus Dimensionsgründen entstehen:

$$\dim \left(\frac{\partial^2}{\partial r_j^2} \right) = [\text{Länge}^{-2}]$$

In Strenge läßt sich keine Korrespondenz herstellen. Auch Zerlegungen, etwa $\mathcal{V} = \sum_{j=1}^2 f_j(s_j) \Theta(s_1, s_2, v)$ oder $\mathcal{V} = \prod_{j=1}^2 f_j(s_j) \Theta(s_1, s_2, v)$ können das Ergebnis nicht ändern.

Da im Falle der Separabilität die Schwierigkeiten behoben wären, wäre es denkbar, für $x_1 x_2 \cos(v)$ etwa $x_j^2 \cos(v)$ oder $c_j x_j \cos(v)$ zu setzen. Nun muß dieser Ausdruck wie auch $\frac{\partial^2}{\partial v^2} + dg v \frac{\partial}{\partial v}$ nach der Transformation proportional s_j^{-2} sein. Aber $\frac{x_1}{s_1^2}$ bzw. $\frac{x_2}{s_2^2} \propto \frac{1}{s_1^2}$ (3.b), 3.c) wurde als mit 1. und 2. unverträglich ausgeschieden.

Umgekehrt könnte man $|M_2 - M_1|^{-1}$ nach Legendre-Polynomen entwickeln und versuchen, das Glied $\frac{r_c}{r_2^2} \cos u'$ mit $x_1 x_2 \cos v$ zu vergleichen, was dem Ziel Separabilität nicht näher kommt.

Wenn man jedoch die Wechselwirkung durch $|M_2 - M_1|^{-1} \approx \frac{1}{r_2} + \frac{r_c}{r_2^2} \cos u'$ approximiert und zusätzlich r_c als "konstant" ansieht, liegt der gewünschte Fall vor. Aber neben der schwierig zu behandelnden Differentialgleichung für den Winkel entsteht die Frage, wie der Fehler abzuschätzen ist.

Da sich jeder Oszillator separieren läßt, ist es klar, daß die Versuche einen gekoppelten Oszillator auf ein nicht separables Problem abzubilden, scheitern mußten. Seine Entsprechung sind zwei getrennte Coulomb-Potentiale.

Diese ausführliche Diskussion hat ihren Grund darin, weil einmal gezeigt werden mußte, woran der Mißerfolg liegt: Während bei der Variablentransformation im Ein-Teilchen-Fall die "Funktionaldeterminante" aus allen Termen der Dgl. ausgeklammert werden und in die Wellenfunktion mit hineingezogen werden konnte, erhielt man für das Zwei-Teilchen-Problem zwei solche Funktionen der neuen Variablen. Sie ließen sich nicht zur Übereinstimmung bringen.

Der andere Grund für die breite Darstellung liegt darin, daß die Transformation (37) als Ausgangspunkt einer später zu verwendenden Näherung angesehen werden kann, sofern man die Wechselwirkung als "kleine" Störung betrachten darf.

4. Zweiter Zugang zu He-artigen Atomen

Anstatt zwei gekoppelte Oszillatoren zu verwenden, kann man versuchsweise als Analogon einen höherdimensionalen ansehen. Da Erens in seiner Arbeit das Drei-Körper-Problem mit Hilfe des Hyperradius behandelt, ¹⁾ scheinen gerade Oszillator-Ansätze als leicht rechenbare Modelle Anwendung finden zu können. Hier sind sie als Test für die Brauchbarkeit der Methode gedacht.

Nach Abb. 1 treten δ_1' und δ_2' auf. In Abweichung von Erens ist die einzige Forderung an die Koordinaten $\delta_i \left(= \frac{\delta_i'}{\sqrt{2}} \right)$ bei

$$\text{Permutationen: } P_{12} \begin{pmatrix} \delta_1 \\ \delta_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \delta_1 \\ \delta_2 \end{pmatrix}.$$

Als neue Variable kann man δ_i^2 und $\delta_1 \delta_2$ oder Linearkombinationen davon, wozu noch weitere Koordinaten kommen müssen, ansetzen. Hier soll $\vec{g}$ als Vektor mit den kartesisch gedachten Komponenten δ_1 und δ_2 eingeführt werden. g ist dann Hyperradius in 6 Dimensionen; weiter sollen A und λ neue Koordinaten sein.

$$\begin{aligned} g^2 &= \delta_1^2 + \delta_2^2 & g &\geq 0 \\ g^4 A^2 &= |\delta_1^2 - \delta_2^2|^2 + 4(\delta_1 \delta_2)^2 & 0 \leq A \leq 1 \quad 2) \\ 4g\lambda &= 2 \frac{\delta_1 \delta_2}{\delta_1^2 - \delta_2^2} & 0 \leq \lambda \leq 2\pi \end{aligned}$$

Dies ergibt:

$$\begin{aligned} (A_1' - A_2')^2 &= 2g^2(1 + A \cos \lambda) \\ (A_1' - A_3')^2 &= g^2(1 + A \sin \lambda) \\ (A_2' - A_3')^2 &= g^2(1 - A \sin \lambda) \end{aligned}$$

$$(41) \text{ und } V = \frac{1}{g} \left\{ \frac{Z}{\sqrt{1+A \sin \lambda}} + \frac{Z}{\sqrt{1-A \sin \lambda}} - \frac{1}{\sqrt{2} \sqrt{1+A \cos \lambda}} \right\}$$

Andere Koordinaten (außer g) ändern die später auftretenden Integrationsprobleme nicht, wie nicht weiter ausgeführt werden soll.

1) G. Erens, Bound-State Properties Of A Model Three-Nucleon System Calculated With A Hyperspherical Function Basis (Dissertation), Universität Amsterdam (1970)

2) Bei Erens fehlerhaft

$$\text{Mit } \Delta_{\rho}^6 = \Delta_{\rho_1} + \Delta_{\rho_2}$$

$$\Delta_{\rho}^6 = \frac{1}{\rho^5} \frac{\partial}{\partial \rho} \left(\rho^5 \frac{\partial}{\partial \rho} \right) + \frac{4}{\rho^2} \left\{ (1-A^2) \frac{\partial^2}{\partial A^2} + \frac{1-3A^2}{A} \frac{\partial}{\partial A} + \frac{1}{A^2} \frac{\partial^2}{\partial \lambda^2} \right\}$$

findet man nach der Transformation $x = \sqrt{\rho}$ als Schrödingergleichung des Grundzustandes für das Potential (41):

$$(42) \quad \frac{1}{4x^2} \left\{ \frac{1}{x^3} \frac{\partial}{\partial x} \left(x^3 \frac{\partial}{\partial x} \right) + \frac{16}{x^2} \left[(1-A^2) \frac{\partial^2}{\partial A^2} + \frac{1-3A^2}{A} \frac{\partial}{\partial A} + \frac{1}{A^2} \frac{\partial^2}{\partial \lambda^2} \right] + 8E_{\text{ke}} x^2 - 4 \left(\frac{Z}{\sqrt{1+A \sin \lambda}} + \frac{Z}{\sqrt{1-A \sin \lambda}} - \frac{1/\sqrt{2}}{\sqrt{1+A \cos \lambda}} \right) \right\} \chi =$$

Diese Differentialgleichung wäre, falls die zweite Zeile unabhängig von den Winkeln, d.h. konstant, wäre, eine Gleichung für einen 10-dimensionalen Oszillator.

Den allgemeinen Fall (ohne die Substitution x) behandelt Erens folgendermaßen:

Er entwickelt die Wellenfunktion ψ nach dem vollständigen

(43) System der hypersphärischen Harmonischen Y_k : $\psi = \sum \phi_k Y_k$. Diese Y_k ergeben sich als Eigenfunktionen der Laplace-Gl.

$\Delta^6 P_k(\vec{\rho}) = 0$ mit dem Ansatz des harmonischen Polynoms vom Grade k $P_k(\vec{\rho}) = \rho^k Y_k(\vec{\rho}/\rho)$.

Da der Differentialoperator $\hat{k}^2 \left[\left\{ \frac{1}{\rho^5} \frac{\partial}{\partial \rho} \left(\rho^5 \frac{\partial}{\partial \rho} \right) + \hat{k}^2 \right\} P_k(\vec{\rho}) = 0 \right]$ nur auf Winkel wirkt, ist Y_k gerade seine Eigenfunktion mit dem Eigenwert $k(k+4)$, wie das Einsetzen zeigt. Wegen der Entartung sind zur eindeutigen Festlegung weitere Quantenzahlen nötig, die durch q zusammengefaßt werden sollen.

Nach Einsetzen der Entwicklung (43) in die ursprüngliche Dgl. führt die Multiplikation mit $Y_{k'q'}(\vec{\rho}/\rho)$ und anschließende Integration über die Winkel wegen der Orthogonalität der Y_{kq} zu folgendem Ergebnis:

$$\left(\frac{1}{2} \Delta_{\rho}^6 + E \right) \phi_k(\rho) = \sum_{k',q'} V_{kq,k'q'}(\rho) \phi_{k'}(\rho)$$

worin $V_{kq,k'q'}$ als ein "Matrixelement" bezüglich der Winkelabhängigkeit aufgefaßt werden kann.

Für einen Oszillator, den Erens zunächst ansetzt $V \propto \rho^2$, entkoppeln diese Gleichungen, und man hat eine Dgl. für den

Radius ϱ .

Das Verhalten der Lösungen im Unendlichen hat bei der Entwicklung der Wellenfunktion nach diesen Oszillatoreigenfunktionen für ein realistisches Potential sehr langsame Konvergenz zur Folge. Deshalb setzt Erens "willkürliche Funktionen" proportional $\varrho^k \exp(-\frac{\alpha}{2}\varrho)$ an. Um Orthogonalität zu haben, damit die kinetische Energie geschlossen integriert werden kann, verwendet er zusätzlich Laguerre-Polynome, d. h. $\phi_k = \varrho^k L_n^{(s)} \exp(-\frac{\alpha}{2}\varrho)$

Dieser Gedanke entsteht jedoch zwangsläufig, wenn man der hier entwickelten Überlegung (Verwendung eines höherdimensionalen Oszillators) folgt und von (42) bei Konstanz der zweiten Zeile ausgeht. Die Wellenfunktion eines beliebigen Potentials wird nun nach dem vollständigen System dieser Lösungen entwickelt.

Variationsparameter sind jetzt die Entwicklungskoeffizienten. Die Eigenschaften der verwendeten Funktionen erleichtern die Berechnung der kinetischen Energie.

Als Probleme bleiben neben der Frage, wieviel und welche Glieder zu verwenden sind, die Integrationen $V_{kq,k'q'}$ und $\int_0^\infty \phi_k(\varrho) \phi_{k'}(\varrho) V_{kq,k'q'} \varrho^5 d\varrho$

Da Erens für $\phi = L_n^{(s)} \exp(-x)$ ansetzt, bietet sich als Integrationsmethode die Gauß-Laguerre-Formel an, d. h. man ersetzt $\int_0^\infty F(x) \exp(-x) dx$ durch $\sum_{i=1}^N w_i F(x_i)$ mit den Nullstellen x_i der Laguerre-Polynome vom Grade N und den Gewichten w_i .

Verwendet man die Eigenlösungen der Gleichung (42), entspricht diesem Verfahren die Bildung von Gauß-Hermite-Summen.

Explizite Rechnungen sollen nicht weiter verfolgt werden, obwohl $V_{kq,k'q'}$ zum Teil durch relativ einfache spezielle Funktionen dargestellt werden können und nicht wie bei Erens über Gauß-Legendre-Summen berechnet werden müssen.

In diesem Zusammenhang haben nur folgende Fragen Bedeutung: Welche anderen Möglichkeiten gibt es, die Grundidee dieser

Arbeit zu realisieren?

Wie fruchtbar ist der Ansatz im vorliegenden Fall?

Es zeigt sich, daß die These dieser Arbeit, von höherdimensionalen Oszillatoren auszugehen, zu einer konsistenten Darstellung führt und den eher "willkürlichen Ansatz" "erklären" kann.

IV Formeln für die Energien gebundener Zustände

In diesem Kapitel soll durch eher formale Anwendungen der Ergebnisse des Abschnitts III 3. die Verwandtschaft der Strukturen von Mehr-Teilchen-Systemen mit Coulomb-Potential bzw. Oszillator-Potential untersucht werden.

In jenem Kapitel erkannte man die Unmöglichkeit, die Probleme aufeinander abzubilden. Daher läßt sich "Ähnlichkeit" auch nur indirekt zeigen, wenn etwa die Energieformel der strengen Ausgangsbeziehung nach geeigneter Interpretation den Grundzustand und auch noch angeregte Zustände für Mehr-Teilchen-Systeme befriedigend beschreibt.

Zunächst soll ein "Primitiv-Verfahren" - wegen seiner verblüffenden Ergebnisse wird es angegeben - zeigen, daß nach einer Transformation wie bei einem Oszillator, wenn eine etwas rigorose Näherung durchgeführt ist, der Einfluß der Kopplung als relativ klein angesehen werden kann.

Diese Überlegungen bei einem He-artigen Atom deuten an, daß wahrscheinlich für dieses Oszillatoreigenfunktionen mit Erfolg bei der Berechnung der Energien angewendet werden können.

1. "Primitiv-Verfahren"

Man entwickelt $V(1)$

$$V = - \left[\frac{1}{|\sigma_1 + \sigma_2|} + \frac{1}{|\sigma_1 - \sigma_2|} - \frac{1}{2Z s_1} \right]$$

unter der Voraussetzung $s_1 > s_2$

$$= -\frac{2}{s_1} \left[\sum_{v=0}^{\infty} \left(\frac{s_2}{s_1} \right)^{2v} P_{2v}(\cos u) - \frac{1}{4Z} \right]$$

und faßt wie folgt wieder zusammen:

$$V = -\frac{4Z-1}{4Z} \left[\frac{1}{|\sigma_1 + \sqrt{\frac{4Z}{4Z-1}} \sigma_2|} + \frac{1}{|\sigma_1 - \sqrt{\frac{4Z}{4Z-1}} \sigma_2|} - \sum_{v=1}^{\infty} \left\{ \frac{1}{s_1} \left(\frac{8Z}{4Z-1} \right)^v - \left(\frac{8Z}{4Z-1} \right) \right\} \left(\frac{s_2}{s_1} \right)^{2v} P_{2v}(\cos u) \right]$$

Die Summe wird nun vernachlässigt. Dadurch entsteht erst ein Fehler in der vierten Potenz in (s_2/s_1) . Mit Hilfe einer ähnlichen Transformation wie (39) $\mu_j^i = \sum_{k=1}^2 D_{jk} \phi_k$, wobei die Matrix $\{D\} = \frac{1}{\sqrt{8Z-1}} \begin{pmatrix} \sqrt{4Z-1} & \sqrt{4Z} \\ \sqrt{4Z-1} & -\sqrt{4Z} \end{pmatrix}$ zwar aus normierten Vektoren aufgebaut aber nicht orthogonal ist, läßt sich die Differentialgleichung entkoppeln unter der Voraussetzung $m/M \rightarrow 0$ (ein Fehler, der sicher weniger schwerwiegend als die anderen Manipulationen ist).

Mit zunehmender Ladungszahl Z verringert sich $1/(8Z-1)$, der "Fehler bezüglich der Orthogonalität".

Es folgt für (31), ähnlich (40), unter der Annahme der "Orthogonalität"

$$\left\{ \Delta \mu_1 + \Delta \mu_2 + \frac{4Z-1}{4Z} \sqrt{\frac{4Z-1}{8Z-1}} \left(\frac{1}{|\mu_1|} + \frac{1}{|\mu_2|} \right) + \frac{E}{4Z^2} \right\} \phi^i = 0$$

Um den Energiewert zu bekommen, sind nur die einzelnen Energien für den Grundzustand eines H-ähnlichen Atoms mit der "Ladung" $\frac{1}{8Z} \sqrt{\frac{(4Z-1)^3}{8Z-1}}$ und Energie $\frac{1}{8Z^2} E_j$ zu addieren.

$$(44) \quad E = - \frac{(4Z-1)^3}{8(8Z-1)}$$

Entwickelt man diese Formel nach Potenzen von Z ,

$$E \approx - \left(Z^2 - \frac{5}{8} Z + 0,1094 - 0,0020 \frac{1}{Z} \right),$$

so kann man sie mit dem aus der Literatur bekannten ¹⁾

Ergebnis der Störungsrechnung nach $\frac{1}{Z}$ -Potenzen vergleichen: $E \approx - \left(Z^2 - \frac{5}{8} Z + 0,1574 - 0,0088 \frac{1}{Z} \right)$.

In der Tabelle 1 sind die Meßdaten den Werten der Formel (44) für verschiedene Z gegenübergestellt.

Auffallend ist neben dem "konstanten" absoluten Fehler das zufriedenstellende Ergebnis. Während die Näherung $\sqrt{1+\frac{m}{M}} \approx 1$ nur unerheblich ist, liegt der grobe Fehler in der "quasiorthogonalen" Transformation sowie in der Annah-

1) Z. B.: P. Gombàs, Theorie und Lösungsmethoden des Mehrteilchenproblems in der Wellenmechanik, Verlag Birkhäuser, Basel, 173 (1950)

me $r_1 > r_2$. Derartige Rechnungen für Li hier anzuführen, soll wegen der Wiederholung dieser Schritte, die eine um ca. 10% zu tiefe Energie ergeben, unterbleiben.

Tabelle 1

Gegenüberstellung der experimentellen und der nach (44) berechneten Energie des Grundzustandes eines He-artigen Atoms der Ladungszahl Z (in atomaren Einheiten)

Z	Messung ¹⁾	Rechnung	Fehler	
			absol.	rel. %
2	- 2,9035	- 2,8583	0,045	1,6
3	- 7,2798	- 7,2337	0,046	0,6
4	- 13,656	- 13,6089	0,047	0,3
5	- 22,032	- 21,9840	0,048	0,2
6	- 32,407	- 32,3590	0,048	0,1

2. Energieformel für Mehr-Elektronen-Atome in Analogie zur "Ein-Teilchen-Formel"

Im letzten Abschnitt hat eine Transformation, ähnlich derjenigen, die einen Oszillator entkoppelt, eine Zerlegung der Differentialgleichung für He-artige Potentiale in zwei getrennte Gleichungen mit modifizierter Ladung näherungsweise ermöglicht, so daß eine Energieformel wie im Wasserstoff-Fall verwendet werden konnte. Dies führt auf den Gedanken, die Energie gekoppelter Oszillatoren mit der des angesprochenen Problems in Beziehung zu setzen.

Sollten bestimmte "Ähnlichkeiten" der Strukturen beider Potentiale bestehen, würde man auch bei Mehr-Teilchen-Systemen einen Zusammenhang zwischen den Energien vermuten.

1) P. Gombàs, a. a. O., Seite 174, Tabelle 4

Die Vergleichsangaben wurden um die Energie des ionisierten Teilchens vermehrt.

Wie wäre in diesem Fall die Formel (15)

$$(45) \quad E_H = - \frac{1}{2} \frac{Z^2}{(E_0/2\omega)^2}$$

zu verstehen?

Mit wachsender Anregung des Oszillators, $\lim_{\omega \rightarrow \infty} E_0 = \lim_{\omega \rightarrow \infty} 2\omega(\ell\omega_0)$, geht E_H gegen Null. Der Nullpunkt der Energieskala für den Wasserstoff ist daher erreicht, wenn das Teilchen sehr weit vom Ursprung entfernt ist.

$|E_H|$ ist - so verstanden - die Bindungsenergie des Teilchens. Versteht man nun unter E_0 in ähnlicher Weise den Energiezuwachs bei Hinzunahme eines Teilchens, so kann man die Formel auch für mehr als ein Teilchen interpretieren.

Für ein Teilchen ändert sich hierdurch nichts, da die Begriffe Gesamt- und Bindungsenergie sowie Gesamtenergie und Energiezuwachs gegenüber Null zusammenfallen.

Ausgangspunkt der weiteren Überlegungen ist das fiktive Oszillator-Potential V der allgemeinen Gestalt

$$V = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \{ \omega_i^2 x_i^2 - \sum_{k < i}^N \omega_{ik}^2 (x_i - x_k)^2 \}$$

Hierbei ist x_i der Ortsvektor des i -ten Teilchens vom festen Zentrum aus gemessen, das auf das Teilchen die harmonische Kraft ausübt. Untereinander beeinflussen sich die Teilchen ebenfalls durch harmonische Kräfte mit den Kopplungskonstanten ω_{ij} . Das Minuszeichen im Potential soll die gegenseitige Abstoßung der Elektronen später berücksichtigen.

Im einfachsten Fall kann man für $i, j=1,2,\dots,N$ $\omega_i = \Omega$ und $\omega_{ij} = w$ setzen. Nun wird die Transformation gesucht, die V auf Diagonalform bringt. Die Eigenwerte λ^2 gehen aus folgender Gleichung, worin die Abkürzungen $a = \Omega^2 - (N-1)w^2 - \lambda^2$ und $b = w^2$ verwendet werden, hervor.

$$D_N = \begin{vmatrix} a & b & b & \dots & b \\ b & a & b & \dots & b \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ b & b & b & \dots & a \end{vmatrix} = 0$$

Die Entwicklung der Determinante nach der ersten Spalte liefert nach der Zusammenfassung der durch Umstellungen identische Unterdeterminanten:

$D_N = aD_{N-1} - b(N-1)D_{N-1}^b$, wobei D_n^b bis auf $(D_n^b)_{11} = b$ mit D_n übereinstimmt, so daß gilt: $D_n^b = bD_{n-1} - b(n-1)D_{n-1}^b$.

Man findet $D_N = (a-b)^{N-1}(a+(N-1)b)$ und $D_N^b = b(a-b)^{N-1}$.

Offensichtlich stimmt dies für $N = 2$, denn

$$D_2 = \begin{vmatrix} a & b \\ b & a \end{vmatrix} = (a-b)(a+b); \quad D_2^b = \begin{vmatrix} b & b \\ b & a \end{vmatrix} = b(a-b)$$

Den Schluß von n auf $n+1$ vollzieht man über die Rekursionen

$$D_{n+1} = aD_n - b n D_n^b = a(a-b)^{n-1}(a+(n-1)b) - nb^2(a-b)^{n-1} = (a-b)^n(a+nb)$$

$$D_{n+1}^b = bD_n - b n D_n^b = b(a-b)^{n-1}(a+(n-1)b) - nb^2(a-b)^{n-1} = b(a-b)^n.$$

$D_N = 0$ hat somit die $(N-1)$ -fache Lösung $a = b$ und die Lösung $a = -(N-1)b$, d.h. $\lambda_n^2 = \Omega^2 - N\omega^2$ für $n=1, 2, \dots, N-1$; $\lambda_N^2 = \Omega^2$. Als Eigenvektoren gehören hierzu:

$$\eta_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi_1 - \varphi_2)$$

$$\eta_2 = \frac{1}{\sqrt{6}}(\varphi_1 + \varphi_2 - 2\varphi_3)$$

$$\eta_N = \frac{1}{\sqrt{N}}(\varphi_1 + \varphi_2 + \varphi_3 + \dots + \varphi_N)$$

Dies sind gerade die Jacobi-Koordinaten (vgl. Seite 8).

Als Eigenfunktion ist nun anzusehen

$$\exp\left\{-\frac{1}{2}\left[\sqrt{\Omega^2 - N\omega^2}\sum_{i=1}^{N-1}\eta_i^2 + \Omega\eta_N^2\right]\right\} \prod_{i=1}^N F_i(\eta_i)$$

Unter Verwendung der Ergebnisse von Seite 8, $\sum_{i=1}^{N-1}\eta_i^2 = \sum_{k,l=1}^{N-1} a_{kl}\varphi_k\varphi_l = \frac{N-1}{N}\sum_{k=1}^N\varphi_k^2 - \frac{2}{N}\sum_{k,l=1}^N\varphi_k\varphi_l$ gilt

$$(47) \quad \varphi(\varphi_1, \dots, \varphi_N) = \prod_{i=1}^N F_i(\eta_i) \exp\left\{-\frac{1}{2N}\left[(\Omega + (N-1)\sqrt{\Omega^2 - N\omega^2})\sum_{i=1}^N\varphi_i^2 - 2(\Omega - \sqrt{\Omega^2 - N\omega^2})\sum_{i=1}^N\varphi_i\varphi_N\right]\right\}$$

Die F_i sind Hermite - Polynome. Sie müssen für den Fall, daß φ als Lösungsansatz eines Coulomb-Potentials dient, so gewählt werden, daß φ die notwendigen Eigenschaften besitzt.

Während der Exponent ebenso wie η_N bei einer Permutation der Teilchen unverändert bleibt, muß der Symmetriecharakter der Wellenfunktion durch die zugehörigen Polynome in

den Koordinaten η_i , $i=1,2,\dots,n-1$ festgelegt werden, nachdem vorher als weiterer Koeffizient eine spinabhängige Funktion hinzugekommen ist.

Es ist bisher nur von der Eigenfunktion eines Systems gekoppelter Oszillatoren gesprochen worden. Sie soll, so wird gefordert, Eigenschaften der Eigenlösung eines Fermi-Teilchen-Problems besitzen, obwohl dies eigentlich erst für eine Funktion gelten kann, die nach geeigneter Transformation (analog (11): $r=x^2$) aus ψ entstanden ist. Erst sie stellt einen Näherungsansatz für das Coulombpotential dar. Es erscheint jedoch plausibel, daß die Symmetrieeigenschaften für einen S-Zustand erhalten bleiben.

Um (45) zu testen, muß ΔE_0 , die Differenz der Energien des N- bzw. (N-1)-Teilchen-Systems gekoppelter Oszillatoren gebildet werden. Dafür gilt, wenn man die Einschränkung unter (14) (geradzahlige Quantenzahlen) beachtet hat,

$$\begin{aligned} \Delta E_0 &= 2 \left\{ \Omega(1+v_N) + \sqrt{\Omega^2 - N\omega^2} (N-1 + v_1 + v_2 + \dots + v_{N-1}) - \right. \\ &\quad \left. - \left[\Omega + \sqrt{\Omega^2 - (N-1)\omega^2} (N-2 + v'_1 + v'_2 + \dots + v'_{N-2}) \right] \right\} \\ &= 2 \left\{ \Omega v_N + \sqrt{\Omega^2 - N\omega^2} (N-1 + v_1 + \dots + v_{N-1}) - \sqrt{\Omega^2 - (N-1)\omega^2} (N-2 + v'_1 + \dots + v'_{N-2}) \right\} \end{aligned}$$

Die Quantenzahlen müssen nun so gewählt werden, daß die zugehörige Wellenfunktion für den zu untersuchenden Zustand dem Pauli-Prinzip genügt. Für den Grundzustand bei $N=2$ ergibt sich: $\Delta E_0 = 2\sqrt{\Omega^2 - 2\omega^2}$. Denn die abzuziehende Oszillatorenergie enthält nur eine Frequenz, Ω . Die Größen v'_1 und v'_2 treten nicht auf. $v_1 = v_2 = 0$, weil als Ansatz der Grundzustand des Systems zweier gekoppelter Oszillatoren gewählt wird.

Der ortsabhängige Teil der Eigenfunktion ist die in beiden Teilchen symmetrische Exponentialfunktion. Sie beschreibt den Singulett-Zustand. Eine Anregung dieses Zustands kann durch Hinzunahme einer Funktion erfolgen, die in allen Teilchen symmetrisch ist. Im einfachsten Fall (außer bei $N=2$, wo beide Jacobi-Koordinaten (η_1^2 und η_2^2) wegen des Quadrates verwendet werden könnten) kann dies eine Funktion in η_N sein. Daher wird die Quantenzahl $v_N \neq 0$ die angeregten S-Zustände beschreiben.

Ω ist als Frequenz des Ein-Teilchen-Falles gleich Z . Dies läßt der Vergleich der unter (14) angegebenen Formeln erkennen (Grundzustand: $n=1=0$).

Die Normierungsgröße $\bar{w}$ in (45) war im Wasserstoff-Fall gerade Z , mit $Z=1,2,\dots$. Um bei einem N -Elektronen-System für neutrales, ein-, zwei-, n -fach ionisiertes Atom ebenfalls $\bar{w}=1,2,\dots,n$ zu erhalten, muß gelten $\bar{w}=Z+1-N$.

Setzt man diese Ergebnisse in (45) ein, so ergibt sich bis auf das Vorzeichen als Ionisierungsenergie des N -Elektronen-Atoms der Ladungszahl Z :

$$(48) \quad E_z^{(N)} = - \frac{Z^2(Z+1-N)^2}{2} \left\{ Z \nu_N + (N-1+\nu_1+\dots+\nu_{N-1}) \sqrt{Z^2 N w^2} - (N-2+\nu_1+\dots+\nu_{N-2}) \sqrt{Z^2 (N-1) w^2} \right\}^{-2}$$

ν_k und ν_k' müssen geeignet (vgl. Seite 34) gewählt werden.

$$(49) \quad \text{Speziell bei } N = 2 : \quad E_z^{(2)} = - \frac{Z^2(Z-1)^2}{2(Z^2-2w^2)} \left\{ 1 + \frac{Z}{\sqrt{Z^2-2w^2}} \nu_1 \right\}^{-2}$$

Diese Formeln enthalten als einzigen Parameter w^2 , über den Annahmen gemacht werden müssen. Unter der Voraussetzung, daß er konstant ist, geht der Koeffizient des Korrelationsterms im Exponenten von (47) für wachsendes Z gegen Null. Denn man hat

$$\frac{1}{N} (Z - \sqrt{Z^2 - N w^2}) \approx \frac{1}{N} (Z - Z + \frac{N w^2}{2Z}) = \frac{w^2}{2Z}$$

Dagegen ist anzunehmen, daß diese Größe in erster Näherung konstant bleibt, d.h. $w^2 = w_0^2 Z$. Der andere Koeffizient $\frac{1}{2N} (Z + (N-1) \sqrt{Z^2 - N w^2}) \approx \frac{Z}{2} - \frac{N-1}{4} \frac{w^2}{Z}$ wächst im Gegensatz dazu mit Z , was auch bei H-ähnlichen Eigenfunktionen der Fall ist.

Es bietet sich an, w_0^2 - das von Z und N unabhängig sein soll - so zu wählen, daß die Formel für große Z (bei He-artigen Atomen) gegen den experimentellen Wert konvergiert, weil dann der Einfluß der Wechselwirkung der Elektronen verglichen mit der Kernanziehung als klein angesehen werden kann.

a) He-artige Atome

Bei einer Anpassung an $Z = 9$ ergibt sich für w_0^2 der Wert $w_a^2 = 0,3928$. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 angegeben.

Wählt man etwa $w_O^2 = w_D^2 = 0,5$, so findet man als Bindungsenergie $E = -Z(Z-1)/2$.

Tabelle 2 enthält zusätzlich Daten, die mit einem weiteren Wert $w_C^2 = 0,275$ berechnet wurden. Die Begründung für diesen Parameter ergibt sich aus den Ergebnissen der später zu beschreibenden Variationsrechnung.

Aus Tabelle 2 kann man folgendes ablesen:

Die mit w_D^2 berechnete Energie konvergiert mit zunehmendem Z langsam von oben gegen den experimentellen Wert. Für w_C^2 ist ein ähnliches Konvergenzverhalten - diesmal jedoch von unten - mit zum Teil übereinstimmenden Abweichungen festzustellen.

Der an $Z = 9$ angepaßte Wert w_a^2 , der sich etwa als Mittelwert aus w_D^2 und w_C^2 ansehen läßt, liefert zufriedenstellende Energien He-ähnlicher Atome.

Als weiterer Test für die Brauchbarkeit des Ansatzes werden nun die Energiewerte angeregter S-Zustände gemäß (49) ermittelt und mit den Messungen in Tabelle 3 verglichen.

Auch dieser Vergleich läßt erkennen, daß mit w_D^2 die experimentellen Werte von oben her angenähert werden. Für w_C^2 liegen die Rechenergebnisse sehr dicht an den Messungen [mit sehr geringen Abweichungen]. Ebenso fügen sich die Daten mit w_a^2 noch gut in das Bild ein, wenn auch die theoretischen Werte etwas über den Experimenten liegen.

- 1) a A. Eucken (Hrsg.), Landolt-Börnstein, Zahlenwerte und Funktionen, Atom- und Molekularphysik, 1. Teil Atome und Ionen, Springer-Verlag, Berlin Göttingen Heidelberg (1950)
- b S. Flügge (Hrsg.), Handbuch der Physik, Springer-Verlag, Berlin Göttingen Heidelberg, 35, 240 (1957)

Um eine einheitliche Beschreibung für alle Daten zu erreichen, werden die Meßwerte im folgenden dem Werk a entnommen. Die Änderungen gegenüber b sind minimal. Als Einheiten werden verwendet: $2Ry^A$ bei He, Li, Be; sonst Ry^∞ , denn die Mitbewegung des Kerns hat dann bei der hier interessierenden Größenordnung keinen Einfluß mehr.

Tabelle 3

Energien angeregter S-Zustände des He

n	0	1	2	3	4	5	6	7
Messung	0,90367	0,14597	0,08861	0,03359	0,02118	0,01456	0,01063	0,00809
w_b^2	1,00000	0,17157	0,06823	0,03638	0,02257	0,01535	0,01111	0,00842
w_c^2	0,68966	0,14586	0,06149	0,03371	0,02124	0,01460	0,01065	0,00811
w_a^2	0,82345	0,15794	0,06473	0,03501	0,02189	0,01497	0,01088	0,00826

Tabelle 4

Energien angeregter S-Zustände des Li⁺

n	0	1	2	3	4	5	6
Messung	2,77987	0,54680	0,2337 ⁺⁾	0,12981	0,08245	0,05698	0,04171
w_c^2	2,44898	0,55187	0,23721	0,13124	0,08317	0,05738	0,04196
w_a^2	2,70954	0,57863	0,24466	0,13429	0,08471	0,05826	0,04251

+) Nach der zitierten Quelle ergäbe sich hier 0,002337.

Die Ergebnisse analoger Rechnungen für das angeregte Li^+ -Atom mit w_c^2 und w_a^2 sind in Tabelle 4 angegeben.

Hier liegt wieder ein ähnliches Verhalten wie bei den angeregten He-Energien vor. Die relativen Abweichungen betragen etwa 1%. Der zweite Parameter liefert etwas schlechtere Werte. Insgesamt darf man mit dem Ergebnis zufrieden sein.

b) Li-artige Atome

Bisher beschränkte sich die Betrachtung auf Zwei-Elektronen-Atome im Grundzustand und in angeregten Zuständen. Die Anwendung von (48) auf 3 Teilchen kann unmittelbar erfolgen, wenn man die Quantenzahlen ν_1 und ν_2 kennt. $\nu_1' = 0$, was auch bei der Behandlung He-artiger Atome verwendet wurde. ν_1 und ν_2 werden durch die Forderungen an die Eigenfunktion festgelegt.

Man hat die Oszillator-Eigenfunktion (47) mit dem Produkt aus den 2-komponentigen Spinoren $\alpha(1) \beta(2) \alpha(3)$ zu multiplizieren und zu antisymmetrisieren: $\varphi = A \psi \alpha(1) \beta(2) \alpha(3) =$

$$(51) \quad \left\{ \begin{aligned} & \left[F_{\nu_1} \left\{ \frac{1}{\sqrt{2}} (\varphi_1 - \varphi_2) \right\} F_{\nu_2} \left\{ \frac{1}{\sqrt{6}} (\varphi_1 + \varphi_2 - 2\varphi_3) \right\} - F_{\nu_1} \left\{ \frac{1}{\sqrt{2}} (\varphi_3 - \varphi_2) \right\} F_{\nu_2} \left\{ \frac{1}{\sqrt{6}} (\varphi_3 + \varphi_2 - 2\varphi_1) \right\} \right] \alpha(1) \beta(2) \alpha(3) + \\ & + \left[F_{\nu_1} \left\{ \frac{1}{\sqrt{2}} (\varphi_2 - \varphi_3) \right\} F_{\nu_2} \left\{ \frac{1}{\sqrt{6}} (\varphi_2 + \varphi_3 - 2\varphi_1) \right\} - F_{\nu_1} \left\{ \frac{1}{\sqrt{2}} (\varphi_1 - \varphi_3) \right\} F_{\nu_2} \left\{ \frac{1}{\sqrt{6}} (\varphi_1 + \varphi_3 - 2\varphi_2) \right\} \right] \alpha(2) \beta(3) \alpha(1) + \\ & + \left[F_{\nu_1} \left\{ \frac{1}{\sqrt{2}} (\varphi_3 - \varphi_1) \right\} F_{\nu_2} \left\{ \frac{1}{\sqrt{6}} (\varphi_3 + \varphi_1 - 2\varphi_2) \right\} - F_{\nu_1} \left\{ \frac{1}{\sqrt{2}} (\varphi_2 - \varphi_1) \right\} F_{\nu_2} \left\{ \frac{1}{\sqrt{6}} (\varphi_2 + \varphi_1 - 2\varphi_3) \right\} \right] \alpha(3) \beta(1) \alpha(2) \right\} \cdot \\ & \cdot F_{\nu_3} \left\{ \frac{1}{\sqrt{3}} (\varphi_1 + \varphi_2 + \varphi_3) \right\} \exp \left\{ -A(\varphi_1^2 + \varphi_2^2 + \varphi_3^2) - B(\varphi_1 \varphi_2 + \varphi_1 \varphi_3 + \varphi_2 \varphi_3) \right\} \end{aligned} \right.$$

φ verschwindet identisch, falls $\nu_1 = \nu_2 = 0$, d.h. $F_0 = 1$, gilt. ν_3 , das auch hier die Quantenzahl angeregter Zustände darstellt, kann dabei beliebig sein. Daher muß $\nu_2 \neq 0$ sein; im einfachsten Fall $\nu_2 = 1$. Nun findet man ($w^2 = w_0^2 Z$)

$$(52) \quad E_z^{(3)} = - \frac{Z(Z-2)^2}{2 \{ 3\sqrt{Z-3w_0^2} - \sqrt{Z-2w_0^2} \}^2} \left\{ 1 + \frac{\sqrt{Z}}{3\sqrt{Z-3w_0^2} - \sqrt{Z-2w_0^2}} \nu_3 \right\}^{-2}$$

Die Tabellen 5, 6 und 7 geben die mit (52) berechneten Energien an.

Tabelle 5

Ionisierungsenergien Li-artiger Atome

Z	3	4	5	6	7	8	9
Atom/Ion	Li	Be ⁺	B ⁺⁺	C ⁽³⁺⁾	N ⁽⁴⁺⁾	O ⁽⁵⁺⁾	F ⁽⁶⁺⁾
Messung	0,19815	0,66928	1,39392	2,37010	3,59740	5,07580	6,80572
w_C^2	0,18350	0,65751	1,39206	2,38087	3,62184	5,11404	6,85702
w_a^2	0,22872	0,75907	1,54856	2,59125	3,88543	5,43042	7,22590
w_C^2, w_a^2	0,17398	0,63384	1,35357	2,32768	3,55382	5,03121	6,75938

Tabelle 6

Ionisierungsenergien angeregter S-Zustände des Li

n	0	1	2	3	4
Messung	0,19815	0,07419	0,03862	0,02364	0,01595
w_C^2	0,18350	0,07116	0,03752	0,02312	0,01566
w_a^2	0,22872	0,08139	0,04132	0,02493	0,01666
w_C^2, w_a^2	0,17398	0,06883	0,03662	0,02268	0,01541

Tabelle 7

Ionisierungsenergien angeregter Zustände von 3-Elektronen-Atomen (S-Zustände)

n		0	1	2	3	4
Be ⁺	Messung	0,66928	0,26725	0,14315	0,08906	0,06071
	w _C ²	0,65751	0,26561	0,14267	0,08886	0,06062
	w _a ²	0,75907	0,29065	0,15235	0,09357	0,06325
	w _{C,w_a} ²	0,63384	0,25947	0,14025	0,08767	0,05994
B ⁺⁺	Messung	1,39392	0,57289	0,31090	0,19490	
	w _C ²	1,39206	0,57482	0,31197	0,19548	
	w _a ²	1,54856	0,61515	0,32788	0,20331	
	w _{C,w_a} ²	1,35367	0,56456	0,30785	0,19343	
C(3+)	Messung	2,37010	0,99023	0,54143	0,34087	
	w _C ²	2,38087	0,99673	0,54450	0,34249	
	w _a ²	2,59125	1,05243	0,56675	0,35352	
	w _{C,w_a} ²	2,32768	0,98224	0,53863	0,33956	
F(6+)	Messung	6,80572	2,91176	1,60927		
	w _C ²	6,85702	2,93292	1,61888		
	w _a ²	7,22590	3,03470	1,66034		
	w _{C,w_a} ²	6,75938	2,90551	1,60762		

Mit w_C^2 werden die experimentellen Daten relativ gut beschrieben. Ab $Z = 6$ sind jedoch die Rechenergebnisse etwa 1% größer als die gemessenen Ionisierungsenergien. Die Energiewerte, die mit w_a^2 berechnet wurden, liegen insgesamt über den Vergleichsdaten.

Nun könnte man der Meinung sein, daß bei einer geraden Anzahl von Elektronen ein anderer Wert w_O^2 als bei ungerader Elektronenzahl zu verwenden ist, so daß folgender Term entsteht $3\sqrt{Z-3w_O^2(1)} - \sqrt{Z-2w_O^2(2)}$ mit $w_O^2(2) = w_a^2$. $w_O^2(1)$ könnte man z.B. an den Wert von $F^{(6+)}$ anpassen. Es wurde jedoch $w_O^2(1) = w_C^2$ gesetzt.

In der mit w_C^2, w_a^2 bezeichneten Zeile findet man die Ergebnisse dieser "gemischten" Rechnung. Sie liegen alle unter den Messungen, wobei der absolute Fehler nur geringfügig steigt.

Die Tabelle 7 der Energien angeregter Li-Zustände zeigt, insbesondere für w_C^2 aber auch für die "gemischte" Rechnung, sehr gute Übereinstimmung. Man sieht deutlich eine Konvergenz bei zunehmendem Z für alle Rechnungen gegen den experimentellen Wert (im Fall w_a^2 : Konvergenz von oben). Die angeregten Zustände anderer 3-Elektronen-Atome bestätigen insgesamt diese Feststellungen.

c) Be-artige Atome

Um für Be-ähnliche Atome eine Eigenfunktion zu konstruieren, muß man $\psi = F_{v_1}(\dots) F_{v_2}(\dots) F_{v_3}(\dots) F_{v_4}(\dots) \exp(\dots) \alpha(1)\beta(2)\alpha(3)\beta(4)$ antisymmetrisieren. Auf die explizite Angabe wird verzichtet. $\psi = \mathbb{A} \Psi$

Da mit $v_1 = v_2 = v_3 = 0$ ψ Null wird, muß ein $v_i \neq 0$ sein. Für v_1 oder $v_2 = 1$ enthält ψ nicht alle möglichen Skalarprodukte $\varphi_i \varphi_j$ (z.B. $\varphi_1 \varphi_4$). Dies ist nicht der Fall bei $v_3 = 1$ (allgemein $v_{N-1} \neq 0$). Aber damit ist ψ noch immer identisch Null, wenn nicht v_1 oder $v_2 \neq 0$ gilt.

Es wird $\nu_2=1$ gesetzt, um die einfachste nicht verschwindende Wellenfunktion aus den Oszillator-Eigenfunktionen aufzubauen. Die Energieformel hat nun folgende Gestalt:

$$E_z^{(4)} = - \frac{Z(Z-3)^2}{2(5\sqrt{Z-4w_0^2} - 3\sqrt{Z-3w_0^2})^2} \left\{ 1 - \frac{\sqrt{Z}}{5\sqrt{Z-4w_0^2} - 3\sqrt{Z-3w_0^2}} \nu_4 \right\}^{-2}$$

Aus den Tabellen läßt sich ablesen, daß die Rechnungen mit w_a^2 zunächst den experimentellen Ionisierungswert (um 23% bei $Z = 4$) unterschreiten, ihn dann aber (bei $Z = 13$ um 2,1%) übersteigen. Der Parameterwert w_c^2 liefert dagegen Daten, die immer darüber bleiben. Jedoch sind die Abweichungen für kleine Z beträchtlich ($Z = 4$; 42%), während sie für große Z schnell schrumpfen ($Z = 13$; 3,6%). Der absolute Fehler wächst dabei von $Z = 4$ bis $Z = 13$ um das 2 1/2 - fache.

Wenn man wie oben für Systeme mit einer geraden Anzahl von Teilchen w_a^2 und für jene mit ungerader Zahl w_c^2 verwendet, so sind die ersten Ergebnisse gut. Mit zunehmendem Z übersteigen sie allerdings stärker die Messungen.

Die Energien angeregter Zustände werden durch beide Parameter mit wachsendem Z immer besser angenähert. Auch für den dritten Fall gilt dies, nur sind die Werte stets etwas größer als die Meßergebnisse.

d) Ne und Atome mit Elektronen auf weiteren Schalen

Abschließend sollen 10-Elektronen-Atome, ebenfalls in S-Zuständen, betrachtet werden. Für die Quantenzahlen gilt analog zu den Überlegungen bei $N=4$: $\nu_2 = \nu_3 = \dots = \nu_9 = 1$
 $\nu_{10} = 0, 1, 2, \dots$

Im Gegensatz zu den bisherigen Rechnungen entnimmt man der Tabelle 10, daß nun die Energieformel stärker parameterabhängig ist. Besonders deutlich wird dies an den Ergebnissen, die unter gleichzeitiger Verwendung von zwei verschiedenen Werten w_0^2 entstanden sind. Der Übersichtlichkeit wegen sind dafür nur zwei Rechnungen angegeben worden.

Tabelle 8

Ionisierungsenergien Be-artiger Atome

Z	4	5	6	7	8	9	11	12	13
Atom/Ion	Be	B ⁺	C ⁺⁺	N ⁽³⁺⁾	O ⁽⁴⁺⁾	F ⁽⁵⁺⁾	Na ⁽⁷⁺⁾	Mg ⁽⁸⁺⁾	Al ⁽⁹⁺⁾
Messung	0,3426	0,9233	1,7595	2,8454	4,1847	5,7755	9,7102	12,0535	14,6698
w_C^2	0,1991	0,7133	1,4995	2,5458	3,8476	5,4026	9,2685	11,5781	14,1386
w_a^2	0,2639	0,8682	1,7438	2,8775	4,2652	5,9050	9,9383	12,3310	14,9741
w_a^2, w_C^2	0,3341	1,0216	1,9746	3,1821	4,6414	6,3515	10,5228	12,9838	15,6948

Tabelle 9

Ionisierungsenergien angeregter S-Zustände des Be

n	0	1	2	3	4	5
Messung	0,3426	0,0935	0,0453	0,0268	0,0177	0,0125
w_C^2	0,1991	0,0749	0,0389	0,0238	0,0160	0,0115
w_a^2	0,2639	0,0885	0,0439	0,0261	0,0173	0,0123
w_a^2, w_C^2	0,3341	0,1011	0,0481	0,0280	0,0183	0,0129

Tabelle 10

Ionisierungsenergien Ne-artiger Atome

Z	Atom	Messung	w_C^2	w_a^2	w_C^2, w_a^2	w_a^2, w_C^2
10	Ne	0,7925	0,2336	0,3553	0,0858	9,0614
11	Na ⁺	1,7384	0,8687	1,2320		
12	Mg ⁺⁺	2,9451	1,8453	2,4892		
13	Al ⁽³⁺⁾	4,4095	3,1312	4,0680		
27	Co ⁽¹⁷⁺⁾	51,5613	55,5386	54,0512	35,7927	94,1603

Ionisierungsenergien angeregter S-Zustände des Ne

n	0	1	2	3	4	5
Messung	0,7925	0,0955	0,0439	0,0243	0,0148	0,0092
w_a^2	0,3553	0,1046	0,0492	0,0285	0,0186	0,0131

Erstaunlich ist, daß der an $F^{(7+)}$ angepaßte Parameter w_a^2 eine noch zufriedenstellende Wiedergabe der Meßergebnisse ermöglicht. Daß das Überschreiten des experimentellen Wertes sich in Grenzen hält, ist an dem extremen Beispiel $Co^{(17+)}$ zu erkennen (4,8 % Fehler). Außerdem ist hier die Tatsache interessant, daß mit w_c^2 die Abweichungen von den Messungen nach unten und auch nach oben (für $Z = 10$ bzw. $Z = 27$) stärker sind als die mit w_a^2 , was für eine relativ gute Wahl der letzten Größe spricht. Eine Anpassung an die Energie von $Co^{(17+)}$ würde für w_o^2 0,3353 ergeben.

Insgesamt gesehen zeigen die Rechnungen bei einer Vielzahl von Daten eine erstaunliche Übereinstimmung mit den Messungen. Es ist dabei zu beachten, daß nur ein Parameter angepaßt wurde. Weiter wurde für das Oszillatoren-Potential der einfachste Fall $\Omega_i = \text{konst.}$, $\omega_{ij} = \text{konst.}$ für alle i, j gewählt. Man könnte z. B. daran denken, die Diagonalelemente verschieden voneinander anzunehmen, eine Möglichkeit, auf die später noch eingegangen werden wird.

Auf solche Modifizierungen der Formel, die eventuell bessere Übereinstimmung ergeben, wird verzichtet. Sie stünden der hier verfolgten Absicht entgegen, eine strukturelle Verwandtschaft zu finden. Denn durch Verwendung vieler Parameter wird das Verhalten unübersichtlicher.

Aus der Tatsache, daß die Rechenergebnisse (bei $N=2,3,4$) nur wenig differieren, obwohl der eingehende Parameter um den Faktor 1,5 auseinanderliegt, geht hervor, daß die Energieformel bis zu einem gewissen Grade unabhängig vom Parameter ist. Die Struktur der Formel gibt die charakteristischen Energiestufen von Coulomb-Potentialen näherungsweise wieder, andernfalls hätte man mit empfindlicheren Veränderungen bei Variation von w_o^2 zu rechnen.

Es bestätigt sich die (nicht zwingende) Annahme, daß der Zustand eines Systems gekoppelter Oszillatoren, beschrieben durch $v_N=0,1,2, \dots$ und $v_1=0; v_2=v_3=\dots=v_{N-1}=1$, einem v_N -ten angeregten S-Zustand eines N-Elektronen-Atoms entspricht (bei He galt $v_1=v_{N-1}=0$).

Die bisherige Darstellung bezieht sich auf die K- und L-Schale. Zustände von Atomen, die Elektronen in der M-Schale besitzen, sollen nun in dem Modell durch die Quantenzahlen $\nu_1=0$; $\nu_2=\nu_3=\dots=\nu_9=1$; $\nu_{10}=\nu_{11}=\dots=\nu_{N-1}=2$ und die zugehörige Eigenfunktion des Systems gekoppelter Oszillatoren beschrieben werden. Befinden sich Elektronen in der N-Schale, wird analog für die zusätzlichen Quantenzahlen unterstellt: $\nu_{18}=\nu_{19}=\dots=\nu_{N-1}=3$.

Zwar ergeben sich mit diesem Modell für Atome mit Elektronen in der M- und N-Schale Ionisierungsenergien, die stark von den Meßergebnissen abweichen (s. u.), doch zeigen die Rechnungen das mit zunehmender Elektronenzahl typische Anwachsen, bis die Schale aufgefüllt ist, ebenso wie das dann folgende starke Abfallen.

Neben plausiblen Annahmen ergaben sich die Erkenntnisse dieses Abschnittes aus der Idee, die Gültigkeit von Formel (15) auf Mehr-Teilchen-Probleme erweitern zu wollen.

Ionisierungsenergien (atomare Einheiten)

Schale K		L		M		N		
Z	2	3	10	11	18	19	20	21
Atom	He	Li	Ne	Na	Ar	K	Ca	Sc
Exp.	0,904	0,198	0,793	0,189	0,580	0,159	0,225	0,243
Rechn.	0,823	0,229	0,355	0,131	0,153	0,075	0,077	0,154

Die Rechenergebnisse sind unter Verwendung von $w_a^2 = 0,3928$ entstanden.

V Variationsverfahren

Anwendung des Variationsverfahrens auf He-artige Atome mit Näherungswellenfunktionen, die über Eigenfunktionen harmonischer Oszillatoren entstanden sind

In diesem Kapitel sollen zwei wichtige Lösungsverfahren des Mehr-Teilchen-Problems kurz referiert werden. Anschließend dienen die in den vorigen Kapiteln gewonnenen Erkenntnisse dazu, Näherungswellenfunktionen zu konstruieren. Es ergibt sich ein Ansatz, der in ähnlicher Weise in der Literatur gerechnet wurde ¹⁾. Eine zweite "konsistentere" Möglichkeit bietet sich dann an. In beiden Fällen werden, soweit möglich, für den Grundzustand und auch für angeregte Zustände explizit Rechnungen oder Verfahren dargestellt.

Der 3-Elektronen-Fall wird nicht berechnet. Es werden nur die Konsequenzen für die Parameter aufgezeigt. Diese Aussagen werden in Beziehung zu Rechenergebnissen gesetzt, die für diesen Fall in der Literatur vorliegen.

Abschließend sollen die gefundenen Ergebnisse gegenübergestellt und die entsprechenden Parameterwerte miteinander verglichen werden.

Vor Behandlung der Näherungen seien kurz die Verfahren erwähnt, die häufig zur Berechnung von Atom-Zuständen herangezogen werden.

1a) Hartree-Fock-Gleichungen

Man baut eine Wellenfunktion Ψ für das Mehr-Teilchen-Problem als Determinante aus spinabhängigen Ein-Teilchen-Funktionen φ_i auf. Ausgangsfunktionen können z.B. Wasserstoff-Eigenfunktionen sein.

1) Hylleraas, s. Anmerkung 1) auf Seite 3

Ausgehend davon, daß $\int \psi^* H \psi \prod d\tau_i$ ein Extremum annimmt, wobei die Nebenbedingung $\int \psi^* \psi \prod d\tau_i = 1$ erfüllt sein muß, führt das Variationsprinzip auf $\int \delta \psi^* (H - E) \psi \prod d\tau_i = 0$.

Bei willkürlicher Variation erhält man hieraus die Schrödingergleichung $(H - E)\psi = 0$.

Variiert man jedoch die φ_i einzeln, sucht also das Extremum bezüglich ψ in der speziellen Form der Determinante, so findet man N gekoppelte Differentialgleichungen. Sie enthalten Integrale über die gesuchten Funktionen, was die Lösung so erschwert.

Die (numerisch) ermittelten Lösungen werden als verbesserte Ausgangsfunktionen erneut in die Differentialgleichung eingesetzt und erneut Lösungen bestimmt. Der Prozeß wird bis zur "Selbstkonsistenz" fortgesetzt. ¹⁾

Schon die Ergebnisse mit dem vereinfachten System der Hartree-Gleichungen, in denen so getan wird, als befände sich ein Teilchen im mittleren Feld aller übrigen, zeigen die Wirksamkeit des Verfahrens.

Aber nicht nur die Energie eines Zustandes auch die Kenntnis der exakten Wellenfunktion muß ein wichtiges Ziel der Berechnungen sein. Denn aus ihr werden die physikalisch interessanten Größen, wie Übergangswahrscheinlichkeiten zwischen stationären Zuständen, bestimmt.

Die exakte Lösung würde man erhalten, wenn man aus der vollständigen Menge von Ein-Teilchen-Zuständen alle (geeigneten) möglichen Slaterdeterminanten als Wellenfunktionen bilden würde und den gesuchten Zustand nach diesem vollständigen System entwickelte.

1b) Hylleraas-Methode

Andererseits besteht die Möglichkeit, Wellenfunktionen zu verwenden, die die Korrelation direkt zeigen. Während bei Hartree-Fock die interelektronischen Abstände nicht explizit in die Wellenfunktion eingehen, kann man sich

1) z.B. J. C. Slater, Quantum Theory Of Atomic Structure, McGraw-Hill Book Company, New York Toronto London, 2 (1960)

einen Lösungsansatz in diesen Größen vorstellen.

Im Fall He-artiger Atome ist er das Produkt zweier Funktionen, die nur von den Koordinaten bzw. nur vom Spin abhängen. Das Triplett besitzt eine ungerade Funktion in den Lagekoordinaten bezüglich Teilchenvertauschung. Der spinabhängige Faktor verhält sich symmetrisch in beiden Teilchen. Bei Singulett-Zuständen ist das Funktionsverhalten umgekehrt: $\Psi = \Theta(r_1, r_2) \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \alpha(1) \beta(2) - \alpha(2) \beta(1) \}$

Wenn die Spin-Bahn-Wechselwirkung außer acht bleiben darf, kann man die Schrödingergleichung ohne Spinbetrachtung diskutieren.

Der Grundzustand hängt nun (s. auch Seite 18) von r_1 , r_2 und r_{12} oder einem Winkel ab, d.h.

$$\Theta = \mathcal{J}(r_1, r_2, r_{12})$$

(53) Hylleraas setzt an: $\mathcal{J} = \exp\left\{-\frac{k}{2}(r_1+r_2)\right\} G'(kr_1, kr_2, kr_{12})$

G' ist ein willkürliches Polynom. Seit den ersten Rechnungen ist die Anzahl seiner Terme stark vergrößert worden. Um die Symmetrie besser zu überblicken, verwendet Hylleraas die Koordinaten $s = r_1+r_2$; $t = -r_1+r_2$; $u = r_{12}$.

Die Energie wird nun als Funktion der Parameter der Potenzreihe $G(s, t, u)$ berechnet und das Minimum bestimmt.

Diese Methode liefert eine wesentlich genauere Wellenfunktion als das Hartree-Fock-Verfahren.

Der Hauptunterschied wird durch die Entwicklung der Lösung (54) der Hartree-Fock-Gleichung $\varphi_1(1)\varphi_2(2) + \varphi_1(2)\varphi_2(1)$ in eine Potenzreihe deutlich. Während man durch G diese Entwicklung exakt darstellen kann, ist die Umkehrung nicht möglich, da dort keine Terme in u enthalten sind.

Wie stark $\mathcal{J}$ von u abhängt, zeigt die folgende, Slater¹⁾ entnommene Abbildung 2. Hierin wird die Hylleraas-Wellenfunktion (39 Parameter) für $s = 1$ dargestellt,

1) Slater, a.a.O., 2, 38 (1960)

wenn sich beide Elektronen

- a) auf der gleichen Kugel, d.h. $t = r_2 - r_1 = 0$,
- b) unter der gleichen Richtung vom Kern aus gesehen,

$$\text{d.h. } u = r_{12} = r_2 - r_1,$$

befinden.

Eine Entfernung der Elektronen voneinander bedeutet in jedem Fall eine starke Zunahme der Wellenfunktion. Sie kann in erster Näherung mit $1 + 0,5u$ beschrieben werden. Slater zeigt dann, daß unter der Voraussetzung $r_1, r_2 \approx \text{const}$ und $r_1, r_2 \gg r_{12}$ die Schrödingergleichung mit $\exp(r_{12}/2)$ befriedigt wird, so daß auch hier $\approx 1 + 0,5 r_{12}$ gilt.

Erst wenn man das oben erwähnte exakte Verfahren ansetzt, ist eine Winkelabhängigkeit in (54) einzubeziehen. Man muß dann im wesentlichen von folgender Funktion

$$(55) \sum_{\epsilon_0} \sum_{n_1, n_2} A_{n_1, n_2, \epsilon} \{ R_{n_1, \epsilon}(r_1) R_{n_2, \epsilon}(r_2) + R_{n_2, \epsilon}(r_2) R_{n_1, \epsilon}(r_1) \} P_{\epsilon}(\cos u) \text{ oder ent-}$$

sprechend (34') von: $\sum_{N, n_1, n_2} a_{N, n_1, n_2} \{ \psi_{(r_1)}^{n_1, N} \psi_{(r_2)}^{n_2, N} + \psi_{(r_2)}^{n_1, N} \psi_{(r_1)}^{n_2, N} \} U_N(\cos u)$
ausgehen.

Die Hylleraas-Funktion enthält somit zwei Anteile: die Winkelkorrelation, die nur für $l > 0$ in (55) auftritt und die Radialkorrelation, die auch bei $l = 0$ wirksam ist.

Die Erfassung beider Zusammenhänge durch den Ansatz (54) ohne die komplizierte Summe (55) läßt hoffen, daß die Lösungen gekoppelter Oszillatoren - sie enthalten r_{12} explizit - geeignete Ausgangsnäherungen sind. Denn durch die Variation kann ein ungeeigneter Ansatz nicht zu einer brauchbaren Wellenfunktion werden.

Abbildung 2

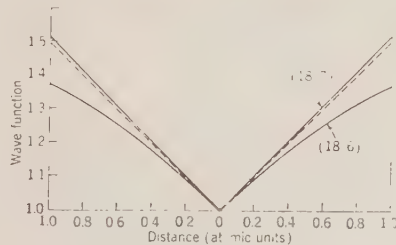


FIG. 18-4. Helium wave function as function of inter-electronic distance, as given by Eqs. (18-6) and (18-7), respectively. Abscissa, r_1, r_2 in atomic units; ordinate, quantity proportional to wave function. For Eq. (18-6), $r_1 = r_2$, so that both electrons are on the same sphere, for Eq. (18-7), both electrons are on the same radius. In each case, $r_1 + r_2 = 1$ atomic unit. Dashed curve: wave function $= 1 + 1/2 r_{12}$.

2. Wellenfunktion gekoppelter Oszillatoren als Näherungsansatz

a) Konfigurationsraum des Coulomb-Potentials

Näherungswellenfunktion für He-artige Atome soll im Variationsprinzip die Eigenfunktion gekoppelter Oszillatoren sein, weil unterstellt wird, daß sie ein geeigneter Typ ist. Nach Berechnung von $\langle H \rangle$ muß man das Minimum dieser Größe bezüglich der Parameter aufsuchen. Natürlich erhält man damit nicht die exakte Energie sondern nur eine obere Schranke. Die gefundene Funktion ist ebenfalls nur eine Näherung an die exakte Lösung. Sie ist jedoch die beste der Vergleichsfunktionen dieser Art.

Im einfachsten Fall, der sich zur Beschreibung des zu untersuchenden Grundzustandes anbietet, gilt (Seite 20, (34'))

$N = 0, n_1 = n_2 = 1$, d.h.

$$(56) \quad \Theta = \exp(-(\frac{1}{2}a_1^2 x_1^2 + \frac{1}{2}a_2^2 x_2^2)/2) = \exp(-\frac{1}{2}(a_1^2 x_1^2 + a_2^2 x_2^2) - b x_1 x_2 \cos v)$$

Aus Gründen der Vertauschbarkeit von x_1 und x_2 wurden nach Bildung der Umkehrabbildung (33) die Koeffizienten gleich gesetzt.

Um mit (56) $\langle H \rangle$ berechnen zu können, muß die (37) ent-

(57) sprechende Transformation $r_j = x_j^2$ vorgenommen werden. Nun

(58) lautet der Ausdruck (56) $\Theta = \exp(-a(r_1+r_2)-b\sqrt{r_1 r_2} \cos v)$.

Wieder entsteht die Frage, wie der Winkel zu transformieren ist. Bei Verwendung von (37) mit $u=v$ (d.h. drei- und vierdimensionaler Winkel stimmen überein) ergeben sich Integrationsschwierigkeiten. Wie die späteren Rechnungen zeigen, tritt dann das Fehlerintegral auf. Auch (36)

(59) $u=2v+\text{const.}$ müßte in die Überlegungen einbezogen werden.

Nach Klärung dieser Frage ist die Variationsrechnung bezüglich a und b durchzuführen. Anstatt die Variablen der Wellenfunktion auf die Koordinaten des Ortsraumes zu transformieren, kann auch der Hamiltonoperator transformiert und (56) direkt benützt werden, was zum gleichen Ergebnis

führt. Denn man darf nicht vergessen, daß die Volumenelemente im jeweiligen Ortsraum zu nehmen sind und auch den gleichen Umformungen unterliegen. Sonst würden Oszillator und Wasserstoff, weil ihre Schrödingergleichungen ineinander überführbar sind, gleiche Matrixelemente besitzen.

Im nächsten Abschnitt wird die Hamiltonfunktion mit den Koordinaten $\mathcal{Q}_c$ dargestellt und direkt mit (56) ausgewertet.

Ausgangspunkt dieses Abschnitts ist (58). Um die Parameter Ω und w des Oszillators zu verwenden, kann man von (46) ausgehen und anschließend (57) durchführen. ($N=2$)

$$(60) \quad \theta = \exp\left(-\frac{1}{4}(\Omega + \sqrt{\Omega^2 - 2w^2})(r_1 + r_2) - \frac{1}{2}(\Omega - \sqrt{\Omega^2 - 2w^2})\sqrt{r_1 r_2} \cos v\right)$$

Dieser Ausdruck unterscheidet sich von (53) speziell durch die Wurzel im Exponenten. Um sie zu vermeiden, ist eine Näherung erforderlich.

Wegen der Erwartung, daß beide Elektronen etwa gleichen Abstand vom Kern haben, läßt sich das geometrische Mittel

$$(61) \quad \text{durch das arithmetische ersetzen: } \frac{1}{2}(r_1 + r_2) = \sqrt{r_1 r_2}.$$

Der Winkel zwischen den Vektoren wird wegen der gegenseitigen Abstoßung der Elektronen möglichst groß sein: $1 + \cos u \ll 1$

$$r_{12} = \sqrt{(r_1 + r_2)^2 - 2r_1 r_2 (1 + \cos u)} \approx r_1 + r_2 - \frac{r_1 r_2}{r_1 + r_2} (1 + \cos u)$$

$$\approx r_1 + r_2 - \frac{1}{4}(r_1 + r_2) - \frac{\sqrt{r_1 r_2}}{2} \cos u \quad ; \text{ d.h.}$$

$$(62) \quad \sqrt{r_1 r_2} \cos u \approx \frac{3}{2}(r_1 + r_2) - 2r_{12}$$

Falls $u = v$ gilt, ergibt (57) in (60) eingesetzt:

$$\exp\left(-(\Omega - \frac{1}{2}\sqrt{\Omega^2 - 2w^2})(r_1 + r_2) + (\Omega - \sqrt{\Omega^2 - 2w^2})r_{12}\right) = \exp(-A(r_1 + r_2) + Br_{12})$$

Kürzt man die Koeffizienten mit A und B ab, so findet man

$$\frac{\Omega}{2} = A - \frac{B}{2} \quad \text{und} \quad \left(-\frac{w}{2}\right)^2 = \frac{B}{2} \left(A - \frac{3}{4}B\right).$$

Für den Fall (59), $u = 2v + c$, folgt mit (61)

$$r_{12} = \sqrt{(r_1 + r_2)^2 - 2r_1 r_2 (1 + \cos u)} \approx 2\sqrt{r_1 r_2} \sqrt{1 - \frac{1}{2}(1 + \cos(2v + c))}.$$

Unter Verwendung von z.B. $c = -\pi$ ergibt sich hierfür:

$$r_{12} \approx 2\sqrt{r_1 r_2} \sqrt{\frac{1}{2}(1 - \cos(2v - \pi))} = 2\sqrt{r_1 r_2} \sqrt{\frac{1}{2}(1 + \cos(2v))} = 2\sqrt{r_1 r_2} |\cos v|$$

Wegen $0 < u < 2\pi$ gilt $-\frac{\pi}{2} < v < \frac{3}{2}\pi$. In diesem Argumentbereich

ist der $\cos$ kleiner Null. Wegen des Betrages lautet diese Näherung $\sqrt{r_1 r_2} \cos v = -r_{12}/2$ und ergibt den Ansatz $\Theta = \exp(-\frac{1}{4}(\Omega + \sqrt{\Omega^2 - 2W})(r_1 + r_2) + \frac{1}{4}(\Omega - \sqrt{\Omega^2 - 2W})r_{12}) = \exp(-A(r_1 + r_2) + Br_{12})$. Die Parameter sind nun $\frac{\Omega}{2} = A+B$ und $(\frac{W}{2})^2 = 2AB$.

Man könnte $\sqrt{r_1 r_2}$ z.B. auch durch $r_1^2/r_2 + r_2^2/r_1$ ersetzen. Aber neben der Unübersichtlichkeit bleibt hier das Problem der Integration wieder bestehen - wie auch im Fall einer Linearisierung durch unmittelbares Einsetzen von (61).

Durch das Auftreten von r_{12} in der Wellenfunktion bieten sich als "innere" Koordinaten statt der zwei Strecken und eines Winkels die drei Abstände der Teilchen voneinander an. Hiermit kann die potentielle Energie stark vereinfacht dargestellt und integriert werden.

Im Grundzustand lautet die kinetische Energie ¹⁾ (unter Beachtung der Schwerpunktsbewegung; r_1, r_2, r_{12} sind die Abstände Kern-Elektron bzw. Elektron-Elektron)

$$(63) \quad -\hbar^2 \left\{ \frac{1}{m} \left(\frac{\partial^2}{\partial r_1^2} + \frac{2}{r_1} \frac{\partial}{\partial r_1} \right) + \frac{1}{2 \frac{Mm}{M+m}} \left(\frac{\partial^2}{\partial r_2^2} + \frac{2}{r_2} \frac{\partial}{\partial r_2} + \frac{\partial^2}{\partial r_1^2} + \frac{2}{r_1} \frac{\partial}{\partial r_1} \right) + \frac{1}{2m} \frac{r_2^2 + r_1^2 - r_{12}^2}{r_2 \partial r_{12}} \frac{\partial^2}{\partial r_2 \partial r_{12}} \right. \\ \left. + \frac{1}{2m} \frac{r_1^2 + r_2^2 - r_{12}^2}{r_1 r_{12}} \frac{\partial^2}{\partial r_1 \partial r_{12}} + \frac{1}{2M} \frac{r_1^2 + r_2^2 - r_{12}^2}{r_1 r_2} \frac{\partial^2}{\partial r_1 \partial r_2} \right\}$$

Es wäre denkbar, in (56) die Variable v durch $|r_{12}|$ zu ersetzen und dann zum korrespondierenden Problem überzugehen. Wie dies evtl. zu erfolgen hat, wird nach Konstruktion des vierdimensionalen Δ -Operators deutlich.

Durch Vorgehen wie vorn (Seite 18) ergibt sich:

$$\frac{\partial}{\partial y_{ij}} = \frac{\partial x_e}{\partial y_{ij}} \frac{\partial}{\partial x_e} + \frac{\partial x_k}{\partial y_{ij}} \frac{\partial}{\partial x_k} = \frac{y_{ij} - y_{ke}}{x_e} \frac{\partial}{\partial x_e} + \frac{y_{ij} - y_{ie}}{x_k} \frac{\partial}{\partial x_k}$$

y_{ij} ist dabei die i -te der 4 kartesischen Komponenten des Ortsvektors von Teilchen j . j, k, l sind die Nummern der beiden anderen Teilchen. x_j ist definiert $x_j = |y_k - y_l|$

$$\frac{\partial^2}{\partial y_{ij}^2} = \frac{(y_{ij} - y_{ke})^2}{x_e^2} \frac{\partial^2}{\partial x_e^2} + \left(\frac{1}{x_e} - \frac{(y_{ij} - y_{ke})^2}{x_e^3} \right) \frac{\partial}{\partial x_e} + \frac{(y_{ij} - y_{ie})^2}{x_k^2} \frac{\partial^2}{\partial x_k^2} + \\ + \left(\frac{1}{x_k} - \frac{(y_{ij} - y_{ie})^2}{x_k^3} \right) \frac{\partial}{\partial x_k} + 2 \frac{(y_{ij} - y_{ke})(y_{ij} - y_{ie})}{x_e x_k} \frac{\partial^2}{\partial x_e \partial x_k}$$

1) H. Diehl, S. Flügge, U. Schröder, A. Völkel und A. Weiguny, Z. Physik, 162, 1 (1961)

Nach Summation über i folgt:

$$(64) \quad \Delta_i = \frac{\partial^2}{\partial x_e^2} + \frac{3}{x_e} \frac{\partial}{\partial x_e} + \frac{\partial^2}{\partial x_u^2} + \frac{3}{x_u} \frac{\partial}{\partial x_u} + \frac{x_e^2 + x_u^2 - x_i^2}{x_e x_u} \frac{\partial^2}{\partial x_e \partial x_u} \text{ und damit}$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m}(\Delta_1 + \Delta_2) - \frac{\hbar^2}{2M}\Delta_3 = -\hbar^2 \left\{ \frac{1}{m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x_3^2} + \frac{3}{x_3} \frac{\partial}{\partial x_3} \right) + \frac{1}{2m} \frac{x_2^2 + x_3^2 - x_1^2}{x_2 x_3} \frac{\partial^2}{\partial x_2 \partial x_3} + \frac{1}{2m} \frac{x_1^2 + x_3^2 - x_2^2}{x_1 x_3} \frac{\partial^2}{\partial x_1 \partial x_3} \right.$$

$$\left. + \frac{1}{2mM} \left(\frac{\partial^2}{\partial x_1^2} + \frac{3}{x_1} \frac{\partial}{\partial x_1} + \frac{\partial^2}{\partial x_2^2} + \frac{3}{x_2} \frac{\partial}{\partial x_2} \right) + \frac{1}{2M} \frac{x_1^2 + x_2^2 - x_3^2}{x_1 x_2} \frac{\partial^2}{\partial x_1 \partial x_2} \right\}$$

Eine Transformation soll nun (64) in (63) verwandeln.

Naheliegt ist $r_j = x_j^2$, $j=1,2$; $r_{12} = x_3^2$, womit für

$$(64) \text{ folgt: } -\frac{\hbar^2}{2m}(\Delta_1 + \Delta_2) - \frac{\hbar^2}{2M}\Delta_3 =$$

$$= -\hbar^2 \left\{ \frac{4r_{12}}{m} \left(\frac{\partial^2}{\partial r_{12}^2} + \frac{2}{r_{12}} \frac{\partial}{\partial r_{12}} \right) + \frac{4}{2mM} \left[r_1 \left(\frac{\partial^2}{\partial r_1^2} + \frac{2}{r_1} \frac{\partial}{\partial r_1} \right) + r_2 \left(\frac{\partial^2}{\partial r_2^2} + \frac{2}{r_2} \frac{\partial}{\partial r_2} \right) \right] + \right.$$

$$\left. + \frac{4}{2m} \left((r_1 + r_{12} - r_2) \frac{\partial^2}{\partial r_1 \partial r_{12}} + (r_2 + r_{12} - r_1) \frac{\partial^2}{\partial r_2 \partial r_{12}} \right) + \frac{4}{2M} (r_1 + r_2 - r_{12}) \frac{\partial^2}{\partial r_1 \partial r_2} \right\}$$

Die Abweichung von der "Soll-Form" (63) bewirken die gemischten Ableitungen. Außerdem kehrt die Problematik des von der Variablen abhängenden Faktors bei $\frac{\partial^2}{\partial r_{12}^2} + \frac{2}{r_{12}} \frac{\partial}{\partial r_{12}}$ wieder.

Trotzdem kann $r_{12} = x_3^2$ als Näherung in (56) verwendet werden. Die Begründung ist nicht besser oder schlechter als die für $r_j = x_j^2$, $j = 1,2$.

$$\exp\left(-\frac{\Omega}{2}(r_1 + r_2)\right) + \frac{1}{4}(\Omega - \sqrt{\Omega^2 - 2W^2})r_{12} = \exp(-A(r_1 + r_2) + Br_{12})$$

mit $\frac{\Omega}{2} = A$ und $\left(\frac{W}{2}\right)^2 = 2B(A - B)$

(65) Alle Überlegungen liefern $\Theta = \exp(-A(r_1 + r_2) + Br_{12})$ als Ansatz. Nur die Art der Näherung beeinflusst den Zusammenhang von Ω und w mit A und B .

In atomaren Einheiten ergibt sich damit für $\langle H \rangle$

$$(66) \quad \langle H \rangle = -(1 + \frac{1}{M})A^2 - B^2 + \frac{1}{N} \int \left[\left((1 + \frac{1}{M})A - Z \right) \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) + (1 - 2B) \frac{1}{r_{12}} + \right.$$

$$\left. + \frac{AB}{2} \left(\frac{r_2^2 + r_{12}^2 - r_1^2}{r_{12} r_2} + \frac{r_1^2 + r_{12}^2 - r_2^2}{r_{12} r_1} \right) - \frac{A^2}{2M} \frac{r_1^2 + r_2^2 - r_{12}^2}{r_1 r_2} \right] \exp\{-2A(r_1 + r_2) + 2Br_{12}\} dr$$

$$N = \iiint_{0 \leq r_1, r_2}^{\infty} \exp\{-2A(r_1 + r_2) + 2Br_{12}\} r_1 r_2 r_{12} dr_1 dr_2 dr_{12}$$

Z ist die Ladungszahl, M das Verhältnis der beiden Massen.

Der Integrand $I = (\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2}) r_1 r_2 r_{12} \exp(-2A(r_1+r_2) + 2Br_{12})$ soll beispielhaft zeigen, wie man die Integrale einfach lösen kann und worauf zu achten ist. I läßt sich als partielle Ableitung nach den Parametern darstellen.

$$I = -\frac{1}{4} \frac{\partial}{\partial A} \frac{\partial}{\partial B} \exp(-2A(r_1+r_2) + 2Br_{12})$$

Nach der Vertauschung der Reihenfolge von Integration und Differentiation ist $\int I dr_{12}$ auszuwerten. An der unteren Grenze wird der Integrand für $r_1 \geq r_2$ aufgespalten.

$$\begin{aligned} \int I d\tau &= -\frac{1}{4} \frac{\partial}{\partial A} \frac{\partial}{\partial B} \frac{1}{2B} \int_0^\infty \int_0^\infty \exp\{-2A(r_1+r_2) + 2Br_{12}\} \Big|_{|r_1-r_2|}^{r_1+r_2} dr_1 dr_2 \\ &= -\frac{1}{8} \frac{\partial}{\partial A} \frac{\partial}{\partial B} \frac{1}{B} \left[\int_0^\infty \int_0^\infty \exp\{-2(A-B)(r_1+r_2)\} dr_1 dr_2 - \int_0^\infty \int_0^{r_1} \exp\{-2(A-B)r_1 - 2(A+B)r_2\} dr_2 dr_1 - \right. \\ &\quad \left. - \int_0^\infty \int_{r_1}^\infty \exp\{-2(A+B)r_1 - 2(A-B)r_2\} dr_2 dr_1 \right] \\ &= -\frac{1}{32} \frac{\partial}{\partial A} \frac{\partial}{\partial B} \frac{1}{A(A-B)^2} = \frac{4A-B}{16A^2(A-B)^4} \end{aligned}$$

Da keine Winkelabhängigkeit vorliegt, fallen die Koeffizienten der restlichen Integrationen bei der Normierung heraus.

Als Ergebnis für (66) ergibt sich:

$$\begin{aligned} \langle H \rangle &= -(1 + \frac{1}{M}) A^2 B^2 + \left\{ 16(1 + \frac{1}{M}) A^4 - 5A^3 B(4 + \frac{1}{M}) + A^2 B^2(20 + \frac{1}{M}) - 10AB^3 + 2B^4 + \right. \\ (67) \quad &\quad \left. + A^3(5-16Z) + A^2 B(20Z-9) + AB^2(5-4Z) - B^3 \right\} \{ 8A^2 - 5AB + B^2 \}^{-1} \end{aligned}$$

Für $Z = 2, 3, \dots, 7$ wird nun das Minimum dieser Funktion gesucht. Es spielt für das Ergebnis keine Rolle, ob bezüglich A und B oder bezüglich damit definierter Größen A' und B' variiert wird, sofern die Funktionaldeterminante nicht verschwindet. $\frac{\partial(A, B)}{\partial(A', B')} \neq 0$

Die Lage des Minimums bekommt man aus dem System $\frac{\partial E}{\partial A} = f_1(A, B) = 0$, $\frac{\partial E}{\partial B} = f_2(A, B) = 0$. Es ist nicht linear. Analytische Lösungen lassen sich nicht finden. Die Nullstellen wurden daher numerisch berechnet.¹⁾

1) Die Rechnungen wurden am Rechenzentrum der Universität Mainz durchgeführt. Die Bestimmung der Nullstellen erfolgte mit Hilfe des Programms NONLIN, das im Deutschen Rechenzentrum in Darmstadt vorliegt.

Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Tabelle 11

Energie des Grundzustands He-artiger Atome der Ladungszahl Z

Z	Messung ¹⁾	Rechnung ²⁾	A	B
2	- 2,9035	- 2,88919	1,857752	0,254626
3	- 7,2798	- 7,26622	2,859654	0,262345
4	-13,656	-13,64205	3,860616	0,267667
5	-22,032	-22,01743	4,861327	0,271353
6	-32,407	-32,39248	5,861494	0,272656
7	-44,788	-44,76752	6,861770	0,274319

1) wie in Tabelle 1; 2) bei $\frac{m}{M} \neq 0$

Die Energien werden mit den beiden Parametern gut beschrieben. A entspricht Z, das jedoch wegen der Abschirmung um einen nahezu konstanten Betrag verkleinert ist. Der Parameter B, der die Abstoßung beschreibt, wächst ganz geringfügig mit Z. Da die Elektronen sich näher kommen, wenn das Atom wegen der Z-1-fachen Ionisierung "schrumpft", ist dies verständlich. Die weitere Diskussion der Parameter erfolgt im nächsten Abschnitt im Zusammenhang mit den Näherungsansätzen, die (56) direkt verwenden.

Es sei hier nur erwähnt, daß die Wellenfunktion (65) mit $(1+c_1(ku)+c_2(kt)^2+c_3(ks)+\dots)\exp(-ks/2)$ verglichen werden kann, wenn man $\exp(-Br_{12})$ entwickelt. Man bekommt jedoch keine Terme in t^2 . Erst ein später gerechneter Ansatz, der unterschiedliche Diagonalelemente beim Oszillatorenpotential zuläßt, führt auf t -Terme.

Hylleraas ¹⁾ fand unter Verwendung von 3 Variationsparametern die Werte: $k = 3,63$; $c_1 = 0,08$; $c_2 = 0,01$. Aus A und B ergibt sich: $k = 3,72$; $c_1 = 0,07$;

1) P. Gombàs, Theorie und Lösungsmethoden des Mehrteilchenproblems in der Wellenmechanik, Birkhäuser Verlag, Basel, 169 (1950)

Die Übereinstimmung von c_1 ist insofern bemerkenswert, als die Anordnung der Summanden in G durch deren Einfluß auf die Minimierung bestimmt wird, während hier außer der ursprünglichen Idee keine weiteren Gesichtspunkte verwendet worden sind.

Angeregte S-Zustände

Ausgangspunkt der Berechnung des 2^3S Zustands sind wieder gekoppelte Oszillatoren.

$$\Phi = \Psi^{1,0}(\mathcal{C}_1) \Psi^{0,0}(\mathcal{C}_2) = \left(1 - \frac{a_1}{2} \mathcal{C}_1^2\right) \exp\left\{-\frac{a_1}{2} \mathcal{C}_1^2 - \frac{a_2}{2} \mathcal{C}_2^2\right\}$$

Einer der Oszillatoren befindet sich in einem angeregten S-Zustand, der andere im Grundzustand, eine Überlegung, die auch auf Seite 34 angestellt und verwendet wurde.

Ersetzt man $\mathcal{C}_i$ wieder durch $\mathcal{C}_i$ (33) und substituiert dann $x_j^2 \rightarrow r_j$ und $\sqrt{x_1 x_2} \cos v \propto \{(r_1 + r_2) - \sqrt{r_{12}}\}$, so erhält man im Vorgriff auf Seite 74 ($a \neq b$, $d \neq e$):

$$\Phi \propto \{1 - (a r_1 + b r_2 + c r_{12})\} \exp\{-d r_1 - e r_2 + f r_{12}\}.$$

Nach dem Antisymmetrisieren hat man als Wellenfunktion:

$$\Psi = \left\{ \left[1 - c r_{12} - \frac{a+b}{2} (r_1 + r_2) \right] \sinh \frac{d-e}{2} (r_1 - r_2) + \frac{a-b}{2} (r_1 - r_2) \cosh \frac{d-e}{2} (r_1 - r_2) \right\} \cdot \exp\left\{ -\frac{d+e}{2} (r_1 + r_2) + f r_{12} \right\}$$

oder mit $\exp(f r_{12}) \approx 1 + f r_{12}$

$$(68) \quad \approx \left\{ \left[1 - \frac{a+b}{2} (r_1 + r_2) + (f-c) r_{12} - \frac{f}{2} (a+b) (r_1 + r_2) r_{12} - c r_{12}^2 \right] \sinh \frac{d-e}{2} (r_1 - r_2) + (r_1 - r_2) \left[\frac{a-b}{2} + \frac{f}{2} (a-b) r_{12} \right] \cosh \frac{d-e}{2} (r_1 - r_2) \right\} \exp\left\{ -\frac{a+b}{2} (r_1 + r_2) \right\}$$

Mit neuen Konstanten und den Variablen $s=r_1+r_2$, $t=r_1-r_2$ und $u=r_{12}$ nimmt (68) folgende Gestalt an:

$$\Psi = \left\{ (c_1 + c_2 s + c_3 u + c_4 u^2) \sinh kt + t (c_5 + c_6 u) \cosh kt \right\} \exp\left(-\frac{k}{2} s\right)$$

Bis auf c_4 ist dies der Ansatz von Hylleraas und Undheim.¹⁾ Ähnliches gilt für andere Zustände. Es erübrigt sich hier also diesen Ansatz weiter zu verfolgen.

1) Vergl. Gombàs, a.a.O., Seite 176

b) Konfigurationsraum gekoppelter Oszillatoren

Um die Transformation $\sqrt{x_1 x_2} \cos v \rightarrow f(r_1, r_2, r_{12})$ zu vermeiden, wird jetzt direkt die Eigenfunktion gekoppelter Oszillatoren zur Berechnung von $\langle H \rangle$ herangezogen. Startfunktion für die

(69) Variationsrechnung ist daher $\exp(-a(x_1^2 + x_2^2) - bx_1 x_2 \cos v)$.

Der Symmetriecharakter ist nur dann für den Grundzustand erfüllt, wenn $v=u$ den Winkel zwischen r_1 und r_2 bezeichnet. Denn nun gilt $\cos u = \cos(2\pi - u)$. Im Schwerpunktsystem dagegen (vergl. Abb. 1) würde eine Vertauschung $\cos u$ in $\cos(\pi - u) = -\cos u$ überführen. Der Kern ist daher fest.

Das Problem des "Wurzelziehens" fällt hier zwar weg, aber

(70) es müssen die Operationen $x_j^2 = r_j$ (und $u=v$) ausgeführt werden und ergeben für (40):

$$-\frac{E}{Z^2} \frac{\hbar^2}{me^2} \psi = \left\{ \sum_{i=1}^2 \frac{1}{x_i^2} \left[\frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{3}{x_i} \frac{\partial}{\partial x_i} + \frac{4}{x_i^2} \left(\frac{\partial^2}{\partial v^2} + \frac{\partial}{\partial v} \right) + 2\sqrt{2} \right] - \frac{2\sqrt{2}}{Z} \frac{1}{\sqrt{x_1^4 - 2x_1^2 x_2^2 \cos v + x_2^4}} \right\} \psi$$

Als Mittelwert $\frac{1}{Z^2} \langle H \rangle$ ergibt sich mit (69) folgende Größe:

$$\frac{\langle H \rangle}{Z^2} = -8a^2 \frac{1}{N!} \left\{ (8a - 2\sqrt{2}) \left(\frac{1}{x_1^2} + \frac{1}{x_2^2} \right) - 4b^2 \left(\frac{x_1^2}{x_1^2} + \frac{x_2^2}{x_2^2} \right) + 3b^2 \omega^2 v \left(\frac{x_1^2}{x_2^2} + \frac{x_2^2}{x_1^2} \right) - b \omega v \left[5 \left(\frac{x_2}{x_1^3} + \frac{x_1}{x_2^3} \right) + 4a \left(\frac{x_2}{x_1} + \frac{x_1}{x_2} \right) \right] + \frac{1}{Z} \frac{2\sqrt{2}}{\sqrt{x_1^4 - 2x_1^2 x_2^2 \cos v + x_2^4}} \right\} e^{-2a(x_1^2 + x_2^2) - 2bx_1 x_2 \cos v}$$

$$N' = \int \exp(-2a(x_1^2 + x_2^2) - 2bx_1 x_2 \cos v) d\tau \equiv \frac{4}{2b} N$$

$$= \frac{4}{2b} \int_0^\infty \int_0^\infty [\exp(2bx_1 x_2) - \exp(-2bx_1 x_2)] \exp\{-2a(x_1^2 + x_2^2)\} x_1^4 x_2^4 dx_1 dx_2$$

Denn $d\tau$ stellt nur den Anteil des Volumenelements dar, dessen Integration sich nach der Normierung in $\langle H \rangle$ nicht weghebt.

Nach der ebenfalls ausgeführten Transformation (70) (s. Seite 53) folgt dafür $d\tau = x_1^5 x_2^5 dx_1 dx_2 d(\cos v)$.

Die Grenzen für x_1 und x_2 sind 0 und ∞ , für $\cos v$ 1 und -1.

Die Ausführung der Integrationen über $z = \cos v$ sind unproblematisch bis auf den Wechselwirkungsterm W

$$W = \frac{4b\sqrt{2}}{Z N} \int_0^\infty \int_0^\infty \int_{-1}^1 \frac{1}{\sqrt{x_1^4 - 2x_1^2 x_2^2 \cos v + x_2^4}} \psi^2 x_1^5 x_2^5 dx_1 dx_2 d(\cos v)$$

Er kann zwar integriert werden, enthält aber die Fehlerfunktion $\operatorname{erf}(y) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^y \exp(-u^2) du$, so daß die nachfolgenden Integrationen sehr kompliziert werden. Das Ergebnis läßt sich nicht durch einen einfachen analytischen Ausdruck angeben.

$$\begin{aligned} \frac{\langle H \rangle}{Z} + 8a^2 W = \\ = \frac{1}{N} \int_0^\infty \int_0^\infty \left\{ \left[(6a^2 - 2b) \left(\frac{1}{x_1^2} + \frac{1}{x_2^2} \right) - \left(\frac{1}{x_1^4} + \frac{1}{x_2^4} \right) - b^2 \left(\frac{x_1^2}{x_2^2} + \frac{x_2^2}{x_1^2} \right) \right] \left[\exp(2bx_1x_2) - \exp(-2bx_1x_2) \right] + \right. \\ \left. + 2b \left[\left(\frac{x_1}{x_2^3} + \frac{x_2}{x_1^3} \right) + 2a \left(\frac{x_1}{x_1^2} + \frac{x_2}{x_2^2} \right) \right] \left[\exp(2bx_1x_2) + \exp(-2bx_1x_2) \right] \right\} x_1^4 x_2^4 \exp(-2a(x_1^2 + x_2^2)) dx_1 dx_2 \\ = \frac{1}{N} \int_0^\infty \int_0^\infty \left\{ \left[(6a^2 - 2b) \frac{x_1^2 x_2^2}{x_1^4 x_2^4} + \frac{2}{x_1^4 x_2^4} \left(\frac{x_1^2 + x_2^2}{x_1^2 x_2^2} - b^2 \left(\frac{x_1^2 + x_2^2}{x_1^2 x_2^2} - 2 \right) \right) \right] \left[\exp(2bx_1x_2) - \exp(-2bx_1x_2) \right] + \right. \\ \left. + 2b \left[\left(\frac{x_1^2 + x_2^2}{x_1^3 x_2^3} - \frac{2}{x_1 x_2} + 2a \frac{x_1^2 + x_2^2}{x_1 x_2} \right) \right] \left[\exp(2bx_1x_2) + \exp(-2bx_1x_2) \right] \right\} x_1^4 x_2^4 \exp(-2a(x_1^2 + x_2^2)) dx_1 dx_2 \end{aligned}$$

Durch Ersetzen von $-b'$ für b erkennt man, daß die rechte Seite unabhängig vom Vorzeichen von b ist. Denn man bekommt einen formgleichen Ausdruck, in dem an Stelle von b b' steht, nachdem aus Zähler und Nenner -1 ausgeklammert worden ist.

Die letzte Umformung zeigt, daß nur Integrale folgender Gestalt auftreten:

$$I(n, k) = \int_0^\infty \int_0^\infty (x_1^2 + x_2^2)^n (x_1 x_2)^k \left[e^{2bx_1x_2} - (-1)^k e^{-2bx_1x_2} \right] e^{-2a(x_1^2 + x_2^2)} dx_1 dx_2$$

Sie lassen sich durch Differentiation nach a und b aus einem Typ berechnen.

$$\begin{aligned} I(n, k) &= (-1)^n 2^{-n-k} \frac{\partial^n}{\partial a^n} \frac{\partial^k}{\partial b^k} \int_0^\infty \int_0^\infty e^{-2a(x_1^2 + x_2^2)} \left[e^{2bx_1x_2} - e^{-2bx_1x_2} \right] dx_1 dx_2 \\ &= (-1)^n 2^{-n-k} \frac{\partial^n}{\partial a^n} \frac{\partial^k}{\partial b^k} \int_0^\infty \frac{\pi}{2} e^{-2ax_1^2(1 - \frac{b^2}{4a^2})} \left[1 - \operatorname{erf}\left(-\frac{bx_1}{\sqrt{2a}}\right) - 1 + \operatorname{erf}\left(\frac{bx_1}{\sqrt{2a}}\right) \right] dx_1 \\ &= (-1)^n 2^{-n-k} \frac{\pi}{2} \frac{\partial^n}{\partial a^n} \frac{\partial^k}{\partial b^k} \frac{1}{\sqrt{a}} \int_0^\infty e^{-2a(1 - \frac{b^2}{4a^2})x_1^2} \operatorname{erf}\left(\frac{bx_1}{\sqrt{2a}}\right) dx_1 \end{aligned}$$

wegen $\int \exp\{-\alpha y^2 + 2\beta y + \gamma\} dy = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}} \exp\left(\frac{\beta^2 - \alpha\gamma}{\alpha}\right) \operatorname{erf}\left(\sqrt{\alpha} y + \frac{\beta}{\sqrt{\alpha}}\right) + \text{const.}$

Dieses Integral war nur in einer Formelsammlung ¹⁾ zu finden. Das dort angegebene Ergeb-

1) J. M. Ryshik, I. S. Gradstein, Summen-, Produkt- und Integral-Tafeln, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin (1957)

nis ist jedoch falsch, daher soll die Berechnung hier explizit vorgeführt werden.

$$J(a,b) = \sqrt{\frac{r}{2a}} \int_0^{\infty} \exp\left(-2a\left(1 - \frac{b^2}{4a^2}\right)x_1^2\right) \operatorname{erf}\left(\frac{b}{\sqrt{2a}}x_1\right) dx_1$$

$$= \frac{\sqrt{\pi}}{b} \int_0^{\infty} \exp\left(-\left(\left(\frac{2a}{b}\right)^2 - 1\right)z^2\right) \operatorname{erf}(z) dz = \frac{\sqrt{\pi}}{b} L(r); \quad r = \left(\frac{2a}{b}\right)^2 - 1$$

Mit Kenntnis von $\int \operatorname{erf}(x) dx = x \operatorname{erf}(x) + \frac{1}{\sqrt{\pi}} \exp(-x^2) + \text{const.}$ kann partiell integriert werden.

$$L(r) = e^{-r \frac{1}{2}} \left(z \operatorname{erf}(z) + \frac{1}{\sqrt{\pi}} \exp(-z^2) \right) \Big|_0^{\infty} + 2r \int_0^{\infty} z^2 \operatorname{erf}(z) \exp(-rz^2) dz$$

$$+ \frac{r}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} \exp(- (r+1)y) dy$$

Der zweite Ausdruck der rechten Seite kann als Ableitung der gesuchten Funktion $L(r)$ angesehen werden. Dann ergibt sich nach Auswertung und Zusammenfassung folgende Dgl.:

$$\frac{dL(r)}{dr} + \frac{L(r)}{2r} + \frac{1}{2} \frac{1}{r(r+1)} = 0$$

Die Lösung lautet $L(r) = -\frac{1}{\sqrt{\pi}} \frac{1}{\sqrt{r}} (\arctan \sqrt{r} + k)$, so daß

$$J(a,b) = -\frac{1}{\sqrt{4a^2 - b^2}} (\arctan \sqrt{\left(\frac{2a}{b}\right)^2 - 1} + k) \text{ gilt.}$$

Für die Konstante ergibt sich wegen $\lim_{b \rightarrow 0} J(a,b) = 0 \quad k = -\frac{\pi}{2}$ und damit das Endergebnis:

$$J(a,b) = \frac{1}{\sqrt{4a^2 - b^2}} \arcsin \frac{b}{2a}$$

Mit Hilfe dieser Formel wird $I(n,k)$ berechnet.

$$I(n,k) = (-1)^n 2^{-n-k} \frac{\partial^n}{\partial a^n} \frac{\partial^k}{\partial b^k} J(a,b)$$

Nach etwas mühsamen Rechnungen erhält man endlich

$$(71) \quad \frac{\langle H \rangle}{Z^2} - W = \left[24a^3 \{ a(-8a^4 + 94a^2b^2 - 23b^4) - 4\sqrt{2}(4a^4 + 3a^2b^2 - b^4) \} \cdot \right. \\ \left. + \arcsin \frac{b}{2a} + b\sqrt{4a^2 - b^2} \{ -4\sqrt{2a}(104a^4 - 22a^2b^2 - b^4) + \right. \\ \left. 1072a^6 + 84a^4b^2 - 108a^2b^4 - 5b^6 \} \right] / \\ \left[(6a^4 + 12a^2b^2 + b^4) 12 \arcsin \frac{b}{2a} + 5b\sqrt{4a^2 - b^2}(22a^2 + 5b^2) \right] \cdot a^4$$

Als einen einfachen Test für diese Formel kann man W Null setzen und $b \rightarrow 0$ gehen lassen. Nun muß sich als Energie des Grundzustandes der Wert für zwei nicht gekoppelte H-ähnliche Atome ergeben: $E = -2(Z^2/2) = -Z^2$.

Nach Anwendung der L'Hospital'schen Regel findet man für (71) $4\sqrt{2} z^2 (\sqrt{2}a^2 - a)$. Das Minimum ergibt, wie erwartet, $-z^2$; es liegt bei $a = 1/2\sqrt{2}$. Die zugehörige Wellenfunktion ist $\exp(-(x_1^2 + x_2^2)/2\sqrt{2})$ oder $\exp(-(r_1 + r_2)/2\sqrt{2})$.

Da die Ausgangsgleichung durch Verkürzung der ursprünglichen Koordinaten um $\alpha = 2\sqrt{2}mZe^2/\pi^2$ ($= 2\sqrt{2}Z$ in atomaren Einheiten) entstanden ist (s. Seite 18), müssen r_1 und r_2 wieder um diesen Faktor gestreckt werden. Damit lautet die Wellenfunktion $\exp(-Z(r_1 + r_2))$.

Bei Zahlenangaben werden im weiteren Verlauf dieser Arbeit unter a und b die mit $2\sqrt{2}Z$ multiplizierten Werte verstanden.

Berechnung des Wechselwirkungsterms

Die Integration von W über $\cos v$ erfolgt nach der Transformation $y = \sqrt{x_1^4 - 2x_1^2x_2^2 + x_2^4}$.

$$\begin{aligned} W &= \frac{4b\sqrt{2}}{ZN} \iint (x_1x_2)^3 e^{-2a(x_1^2+x_2^2)} - b \frac{x_1^4+x_2^4}{x_1x_2} \int e^{\frac{b}{x_1x_2}y^2} dy \, dx_1 dx_2 \\ &= -i \frac{2\sqrt{2}b\pi}{ZN} \iint (x_1x_2)^{7/2} e^{-2a(x_1^2+x_2^2)} - b \frac{x_1^4+x_2^4}{x_1x_2} \left[\operatorname{erf}\left\{i\sqrt{\frac{b}{x_1x_2}}(x_1^2+x_2^2)\right\} - \operatorname{erf}\left\{i\sqrt{\frac{b}{x_1x_2}}x_1^2x_2^2\right\} \right] dx_1 dx_2 \\ &= -i \frac{\sqrt{b}\pi}{8ZN a^{7/2}} \iint (yz)^{7/2} e^{-y^2z^2 - A^2 \frac{y^4+z^4}{yz}} \left[\operatorname{erf}\left\{iA\sqrt{\frac{y^2+z^2}{yz}}\right\} - \operatorname{erf}\left\{iA\sqrt{\frac{y^2+z^2}{yz}}\right\} \right] dy dz, \quad A = \sqrt{\frac{b}{2a}} \end{aligned}$$

Eine Lösung in einem geschlossenen Ausdruck läßt sich nicht finden. Im Prinzip kann eine analytische Lösung durch iterierte partielle Integration erreicht werden.

$$\begin{aligned} \int_{-1}^1 \frac{e^{-2bx_1x_2z}}{\sqrt{x_1^4 - 2x_1^2x_2^2 + x_2^4}} dz &= -\frac{1}{x_1^2x_2^2} \sqrt{x_1^4 - 2x_1^2x_2^2 + x_2^4} e^{-2bx_1x_2z} \Big|_{-1}^1 + \frac{-2b}{x_1x_2} \int_{-1}^1 \sqrt{x_1^4 - 2x_1^2x_2^2 + x_2^4} e^{-2bx_1x_2z} dz \\ &= \sum_{v=0}^K \frac{(-2b)^v}{(2v+1)!! (x_1x_2)^{2+v}} \left\{ (x_1^2x_2^2)^{2v+1} e^{2bx_1x_2} - |x_1^2x_2^2|^{2v+1} e^{-2bx_1x_2} \right\} + \\ &\quad + \frac{(-2b)^{K+1}}{(2K+1)!! (x_1x_2)^{K+1}} \int_{-1}^1 (x_1^4 - 2x_1^2x_2^2 + x_2^4)^{K+1/2} e^{-2bx_1x_2z} dz \\ W &= \frac{4b\sqrt{2}}{ZN} \sum_{v=0}^{\infty} \frac{(-2b)^v}{(2v+1)!!} \left[\iint (x_1x_2)^{3-v} (x_1^2+x_2^2)^{2v+1} e^{-2a(x_1^2+x_2^2)} + 2bx_1x_2 \, dx_1 dx_2 - \right. \\ &\quad \left. - 2 \iint (x_1x_2)^{3-v} |x_1^2-x_2^2|^{2v+1} e^{-2a(x_1^2+x_2^2)} - 2bx_1x_2 \, dx_1 dx_2 \right] \end{aligned}$$

(72)

Da der Radikand als Strecke größer Null ist, tritt der Betrag auf. Das aufzusplittende Integral besteht aus Symmetriegründen aus zwei gleichen Teilen, denn

$$\begin{aligned} \int_0^\infty \int_0^\infty (x_1 x_2)^\lambda (x_1^2 - x_2^2) e^{-2bx_1 x_2 - 2a(x_1^2 + x_2^2)} dx_1 dx_2 &= 0 \\ &= \int_0^\infty \int_0^{x_1} (x_1 x_2)^\lambda (x_1^2 - x_2^2) e^{-2bx_1 x_2 - 2a(x_1^2 + x_2^2)} dx_1 dx_2 - \int_0^\infty \int_{x_1}^\infty (x_1 x_2)^\lambda (x_1^2 - x_2^2) e^{-2bx_1 x_2 - 2a(x_1^2 + x_2^2)} dx_1 dx_2 \end{aligned}$$

Der erste Summand unter der Summe (72) kann wie oben ausgewertet werden, nur muß man für $3-\nu > 0$ die entsprechende Integration (Differentiation) über b bei

$$\int_0^\infty \int_0^\infty e^{-2a(x_1^2 + x_2^2) + 2bx_1 x_2} dx_1 dx_2 = \frac{1}{\sqrt{4a^2 - b^2}} \arccos \frac{b}{2a}$$

ausführen. Für die Integrale des zweiten Terms gilt das Gleiche. Es bleibt nur noch zu integrieren:

$$\begin{aligned} \int_0^\infty \int_0^{x_1} \{2x_1^2 - (x_1^2 + x_2^2)\}^{2\nu+1} e^{-2a(x_1^2 + x_2^2) - 2bx_1 x_2} dx_1 dx_2 &= \\ &= \sum_{k=0}^{2\nu+1} \binom{2\nu+1}{k} 2^{2\nu-2k+1} \frac{\partial^k}{\partial a^k} \int_0^\infty (x_1^2)^{2\nu+1-k} \int_0^{x_1} e^{-2a(x_1^2 + x_2^2) - 2bx_1 x_2} dx_1 dx_2 \\ &= \sum_{k=0}^{2\nu+1} \binom{2\nu+1}{k} 2^{2\nu-2k} \frac{\partial^k}{\partial a^k} \frac{(-1)^{2\nu+1-k}}{\sqrt{2a}} \frac{\partial^{2\nu+1-k}}{\partial \varepsilon^{2\nu+1-k}} \left[\frac{1}{\sqrt{\varepsilon}} \left\{ \arcsin \frac{p_1}{\sqrt{p_1^2 + \varepsilon}} - \arcsin \frac{p_2}{\sqrt{p_2^2 + \varepsilon}} \right\} \right] \\ \varepsilon &= 2a - \frac{b^2}{2a} \quad p_1 = \sqrt{2a + \frac{b}{\sqrt{2a}}} \quad p_2 = \frac{b}{\sqrt{2a}} \end{aligned}$$

Es wird darauf verzichtet, Ergebnisse für $\nu = 0, 1, \dots$ anzugeben, da die Reihe zu langsam konvergiert. Der Wechselwirkungsterm W wird numerisch ausgewertet.

c) numerische Behandlung

Es gibt zwei Probleme, die numerisch behandelt werden: die Integration von W und die Bestimmung des Minimums von $\langle H \rangle$. Die Notwendigkeit für ersteres geht aus den umständlichen Summen, Differentiationen und Integrationen hervor.

Auch der zweite Fall erfordert eine numerische Behandlung. Denn man findet, anders als oben (67), für die Energie kein Polynom und auch keinen geschlossenen Ausdruck in den Parametern, wie es ohne W noch möglich war. Daher müßte man, um das Minimum zu erhalten, die Nullstellen des Gleichungssystems aus den partiellen Ableitungen aufsuchen. Die Differentiation des Wechselwirkungsterms hat aber neu entstehende noch kompliziertere Integrale des gleichen Typs zur Folge. Sie müßten ebenfalls numerisch integriert werden.

Um die zeitraubenden Rechnungen auf ein Mindestmaß zu beschränken, wird das Minimum für alle folgenden Beispiele mit dem Programm POWMIN¹⁾ bestimmt.

Dazu muß die zu minimierende Funktion von einem Unterprogramm mit dem aktuellen Satz der Parameter errechnet werden. Innerhalb dieses Funktionsunterprogramms werden die erforderlichen Integrationen ausgeführt.

Als dem Typ der Integrale angemessen bietet sich die Gauß-Hermite-Integration an, wie auch auf Seite 27 erwähnt wurde. Sie ist gleich zweimal anzuwenden.

Die Berechnung von $W \propto \int_0^{\infty} e^{-y^2} \left\{ \int_0^{\infty} e^{-z^2} f(y,z) dz \right\} dy$ geschieht durch Bildung der Summe

$$W \propto \sum_{k,j=1}^m H_k H_j f(u_k, u_j) + \varepsilon$$

1) POWMIN wurde von Herrn Zeyn, einem Mitarbeiter am Rechenzentrum der Universität Mainz, durch diese Arbeit angeregt, entwickelt. Es ist jetzt aus der Programmbibliothek abrufbar. Diese Subroutine bestimmt das relative Minimum einer Funktion mehrerer Veränderlicher ohne Verwendung von Ableitungen.

u_i sind die positiven Nullstellen, H_i die entsprechenden Gewichte der Hermite-Polynome vom Grade $2m$.

Aus Gründen der Konsistenz werden alle Integrationen über x_1 und x_2 auf diese Weise berechnet, d.h. nicht nur W sondern auch alle anderen Terme, obwohl deren Ergebnisse in (71) angegeben worden sind. Die Abweichung gegenüber einer Rechnung, die diese analytischen Ausdrücke verwendet, ist gering. Das Energieminimum liegt für letzteren Fall um 0,033% tiefer.

Durch Ausnützen der Symmetrieeigenschaften läßt sich die Anzahl der Summationen stark reduzieren. (von n^2 auf $\frac{n}{2}(n+1)$) Wegen der entsprechend weniger aufzurufenden Integranden, im wesentlichen das Fehlerintegral, kann man die Rechenzeit erheblich herabsetzen.

Da man von vornherein das Vorzeichen von b nicht festlegen kann, ist in der Rechnung $b > 0$ und $b < 0$ zu unterscheiden. Der Fall $b > 0$ verlangt die Fehlerfunktion mit imaginärem Argument. Die Langläufe konnten nicht in Kaiserslautern gerechnet werden, weil dort trotz Verbunds der Programmbibliotheken diese Funktion nur im Reellen vorliegt. Sonst hätte sich die Rechenzeit möglicherweise halbieren lassen.

Auf die Verwendung der Fehlerfunktion mit doppeltgenauer Arithmetik kann verzichtet werden, da sich die Ergebnisse nur minimal gegenüber denen mit normaler Wortlänge unterscheiden. Die Rechenzeit verkürzt sich dadurch etwa um den Faktor 4.

Ein weiterer wichtiger Gesichtspunkt für die Beurteilung der Genauigkeit ist der Einfluß des Grades $2m$ des verwendeten Polynoms. Hier in Mainz sind die Werte u_i nur für $m = 10$ verfügbar.

Die Rechnungen von Erens¹⁾, allerdings mit Gauß-Legendre-Polynomen, für $n = 10, 15, 20, 25$ sind ein Hinweis darauf,

1) Erens, a.a.O.; Seite 56

welche Veränderungen man gegebenenfalls bei Erhöhung von m erwarten kann. Bei äußerst ungünstigem Verhalten des Potentials liegen die Näherungen um 2% auseinander.)

Eine extreme Genauigkeit der Integralauswertung steht bei diesen Untersuchungen nicht im Vordergrund. Es geht darum, wie mehrfach gesagt, ob mit dem Ansatz gekoppelter Oszillatoren Zustände von Teilchen in Coulomb-Potentialen wiedergegeben werden können. Als wichtiger Test gilt die Frage, wie gut die experimentelle Energie approximiert wird.

Die Energie erhält man aus der Subroutine POWMIN. Dieses Programm geht von einem vorgegebenen Satz der Parameter aus und bestimmt auf Grund ebenfalls vorgegebener Schrittweite und relativer Genauigkeit einen verbesserten Satz. Dieses Verfahren wird iteriert. Bei zu hohen Anforderungen an die relative Genauigkeit - es wurde meist 10^{-4} verlangt - kann es vorkommen, daß für einen Iterationsschritt die Funktion mehr als 15 mal berechnet werden muß. Insbesondere dann, wenn die Energie nur schwach von den Parametern abhängt, sind viele Iterationen erforderlich.

Die Rechenzeit kann dann beträchtliche Werte annehmen (mehrere Stunden!), ohne daß das Minimum mit der geforderten Genauigkeit erreicht wird.

Die folgende Tabelle zeigt, wie stark die Parameter schwanken können, während sich die Energie nur unwesentlich (0,3%) ändert. Die Daten sind einer später zu besprechenden Rechnung entnommen.

Abhängigkeit der Energie (des He-Grundzustands) von den Parametern a_1 , a_2 , b , c_1 , c_2 , d

Energie	a_1	a_2	b	c_1	c_2	d
2,8815	1,752	1,659	-0,229	-2,051	2,271	-0,459
2,8842	1,953	1,713	-0,134	-1,556	2,052	-0,400
2,8878	2,192	1,649	-0,123	-0,278	1,176	-0,459
2,8910	2,065	1,467	-0,223	-0,227	0,464	-0,435

VI Ergebnisse

1. Rechnungen gemäß Kapitel V

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der oben beschriebenen Rechnungen angegeben. Die Frage nach der Struktur erfordert zunächst ein Eingehen auf die sich aus der Variationsrechnung ergebenden Parameter für den Grundzustand. Erst diese Werte zeigen, ob beide Verfahren zu ähnlichen Eigenfunktionen führen.

Darüberhinaus gibt später der Vergleich angeregter Zustände Antwort auf die Frage, ob angeregte Atome näherungsweise durch angeregte Oszillatoren beschrieben werden können. Trifft dies zu, so läßt sich daran denken, eine Entwicklung vorzunehmen, wobei – und das wäre der Vorteil – mit rascher Konvergenz zu rechnen wäre.

In dieser Arbeit wird eine solche Erweiterung nicht angestrebt; sie ergäbe aber interessante Untersuchungen, falls man den Wechselwirkungsterm leichter integrieren könnte.

a) Ergebnisse

(73) Für den Fall des Näherungsansatzes $\exp(-a(x_1^2 + x_2^2) - bx_1x_2 \cos v)$ findet man die Rechenergebnisse in den Tabellen 12 und 13. Zum Vergleich sind die Hylleraas-ähnlichen Daten noch einmal aufgeführt. Die Gegenüberstellung zeigt drei bemerkenswerte Feststellungen:

1. Die Näherung (73) (gekoppelte Oszillatoren) zeigt wesentlich größere Abweichungen von den Meßwerten als (65) (Hylleraas-ähnliche Rechnungen).
2. Der absolute Fehler des einen Modells ist annähernd konstant, während er im anderen Fall etwa $\propto Z$ zunimmt. Da aber andererseits die Gesamtenergie vereinfacht $\propto Z^2$ ist, kann man mit einem wie $1/Z$ abnehmenden relativen Fehler rechnen.
3. Die übereinstehenden Parameter in Spalte 2 bzw. 3 der Tabelle 13 (die untere Zeile bei jedem Z gehört zum Ansatz mit gekoppelten Oszillatoren) scheinen verschieden zu sein.

Tabelle 12

Vergleich der Energien des Grundzustandes für He-artige Atome der Ladungszahl Z, die mit verschiedenen Methoden berechnet wurden

Z	1) Messung	Rechn. mit (65) 2) m/M $\neq$ 0	rel.Fehler $\Delta\%$	3) $\Delta\%$	Rechn. mit (73) 2) (Oszillator) $\Delta\%$	$\Delta\%$
2	- 2,9037	- 2,8892	0,5	1,6	- 2,8414 (-0,0623)	2,1 6,9
3	- 7,2799	- 7,2662	0,2	0,5	- 7,2003	1,1 2,9
4	-13,6558	-13,6420	0,1	0,2	-13,5588	0,7 1,7
5	-22,0317	-22,0174	0,06	0,14	-21,9171	0,5 1,2
6	-32,4092	-32,3925	0,05	0,11	-32,2754	0,4 0,9
7	-44,7885	-44,7675	0,04	0,09	-44,6336 (-0,1549)	0,3 0,8

1) Diese Angabe wurde mit den Ionisierungsenergien (Tabelle 2) und der Bindungsenergie des zurückbleibenden Teilchens $-\frac{1}{2}Z^2$ berechnet.

2) Die zugehörigen Parameter findet man in Tabelle 13.

3) Die erste Spalte bezieht sich auf die Gesamtenergie, die zweite auf die Ionisierungsenergie.

Tabelle 13 Gegenüberstellung der Parameter

Die Parameter wurden durch Variationsrechnung für den Grundzustand eines He-artigen Atoms der Ladungszahl Z mit $\theta = \exp(-A(r_1+r_2) + Br_{12})$ (Hylleraas-ähnlicher Ansatz) bzw. $\psi = \exp(-a(x_1^2+x_2^2) - bx_1x_2\cos u)$ (Oszillator-Ansatz) gewonnen.

Z	A	B	$\frac{a}{2}$	$\frac{a}{2} \frac{1}{Z}$	$\left(\frac{w}{2}\right)^2 \frac{1}{Z}$	$\frac{a}{2} \frac{1}{Z}$	$\left(\frac{w}{2}\right)^2 \frac{1}{Z}$	$\frac{a}{2} \frac{1}{Z}$	$\left(\frac{w}{2}\right)^2 \frac{1}{Z}$
2	1,8578	0,2546	1,7304	0,865	0,106	1,056	0,473	0,929	0,408
	1,6867	0,1340	1,7537	0,877	0,113				0,236
3	2,8597	0,2623	2,7285	0,909	0,116	1,041	0,500	0,953	0,454
	2,6857	0,1389	2,7551	0,918	0,124				0,250
4	3,8606	0,2677	3,7268	0,932	0,122	1,032	0,517	0,965	0,481
	3,6857	0,1414	3,7564	0,939	0,130				0,258
5	4,8613	0,2714	4,7257	0,945	0,126	1,027	0,528	0,972	0,498
	4,6862	0,1428	4,7576	0,952	0,134				0,264
6	5,8615	0,2727	5,7252	0,954	0,129	1,022	0,533	0,977	0,508
	5,6868	0,1438	5,7587	0,960	0,136				0,266
Näherungen:									
$\sqrt{x_1x_2} \cos v =$				$\frac{3}{2}(r_1+r_2)-2r_{12}$		$-\frac{1}{2}r_{12}$		$\frac{1}{2}(r_1+r_2)-\frac{1}{2}r_{12}$	$-r_{12}$

Zu Punkt 3 ist zu bemerken, daß zwar $a \neq A$ und $b \neq B$ gilt, jedoch sind dies nicht vergleichbare Größen, da beim Übergang von (73) zu (65) verschiedene Näherungen zum Tragen kamen. Sie verändern die Parameter. Daher sind erst die durch A und B bzw. a und b ermittelten charakteristischen Größen $\frac{\Omega}{2}$ und $(\frac{w}{2})^2$ eines fiktiven Oszillatorpotentials eine vergleichbare Basis.

Um auch die in Kapitel IV 2 (Seite 35) aufgestellten Behauptungen $\Omega = Z$ und $w^2 = Zw_o^2$ zu überprüfen, werden auch $\frac{\Omega}{2} \frac{1}{Z}$ und $(\frac{w}{2})^2/Z$ in die Tabelle aufgenommen.

(Die hier angegebenen Parameter A und B gehören zu den Lösungen mit $\frac{m}{M} \neq 0$. Der andere Fall bringt nur minimale Änderungen in der letzten Stelle und ist daher für diese Betrachtungen unerheblich.)

Die Werte $\frac{\Omega}{2}$ und $(\frac{w}{2})^2$ des Oszillator-Ansatzes stimmen gut mit denen der Wellenfunktion, die durch die Näherung $\sqrt{x_1 x_2} \cos v = \frac{3}{2}(r_1 + r_2) - 2r_{12}$ ermittelt wurde, überein.

Sie bestätigen jedoch nicht die Behauptung $\Omega = Z$. Eher kann hier $\frac{\Omega}{2} = Z$ gelten. Allerdings bedeutet der Faktor 2 keine Einschränkung. Eine andere Normierung des Oszillators (Streckung von x_1 und x_2) kann sofort $\Omega' = Z$ ergeben.

Nun zeigt sich der wirkliche Unterschied. $\frac{\Omega}{2} \frac{1}{Z}$ ergibt nur 87 - 95 % des vermuteten Werts. Dagegen findet man näherungsweise die Konstanz von $(\frac{w}{2})^2/Z = w_o^2$. Die Konstante ist jedoch kleiner als die vorn verwendeten Größen w_a , w_b .

Im Falle anderer Näherungen liegt $\frac{\Omega}{2} \frac{1}{Z}$ mit wesentlich geringeren Abweichungen über bzw. unter 1. $(\frac{w}{2})^2/Z$ nimmt für beide Fälle etwa den Wert 0,5 an. Setzt man einmal $\sqrt{x_1 x_2} \cos v = -r_{12}$, so folgt (Spalte 11 und 12) die unterstellte Beziehung, mit einem Fehler $< 0,75$ %; $w_o^2/2 = 0,266$.

Bei einer modifizierten Rechnung ergab sich dafür 0,275. Hierauf bezieht sich der Verweis im Kapitel IV 2. (S. 37).

In Spalte 4 findet man den Parameter $\frac{\Omega}{2}$ für die Hylleraas-ähnliche Rechnung und in der nächsten Zeile die entsprechenden Daten, die aus Rechnungen mit gekoppelten Oszillatoren für die darunter angegebene (am meisten befriedigende) Näherung hervorgehen. Sie stimmen gut überein. Der Wert ist jedoch entgegen den Erwartungen $\neq Z$. Die in Kapitel IV verwendete Aussage $\frac{\Omega}{2} = Z$ scheint sich nicht zu bestätigen.

Der Widerspruch löst sich, wenn man bedenkt, welche Vorstellungen in die Rechnung eingegangen sind. In beiden Fällen wurde $u = v$ gesetzt, d. h. die Berechnungen für vierdimensionale gekoppelte Oszillatoren erfolgen mit dem Winkel in drei Dimensionen. Die Extrapolation der Energieformel in Kapitel IV dagegen hat den realen vierdimensionalen Oszillator als Grundlage.

Wenn man bei den Übertragungen auch Änderungen des Winkels zuläßt, kommt der erwartete Zusammenhang heraus. Die Überlegung $u = 2v - \pi$ (Spalten 7 und 8, vgl. auch S. 54: Verwendung des strengen Winkels v und anschließende Transformation) macht dies deutlich.

b) Zusammenfassung

Die Rechnungen mit einem Hylleraas-ähnlichen Ansatz ergeben bessere Energiewerte als die mit einer Eigenfunktion gekoppelter Oszillatoren. Der Grund liegt darin, daß

- a) durch Verwendung von r_{12} wegen des Volumenelements $d\tau = r_{12} dr_{12} r_1 dr_1 r_2 dr_{12}$ bei der Integration der Potentialterme $1/r_1$, $1/r_2$, $1/r_{12}$ keine Singularitäten auftreten.
- b) die Integrale analytisch auswertbar sind. Jedoch ist diese Abweichung gering. Die Verwendung analytischer Terme ermöglicht etwas günstigere Energiewerte als die, die mit dem angegebenen Integrationsverfahren gefunden wurden ($E_{\text{He}} = -2,8424$ gegen $E_{\text{He}} = -2,8414$; $\frac{\Delta E}{E} = 0,03 \%$).
- c) zu den Transformationen $r_j = x_j^2$ noch eine geeignete Winkeltransformation hinzukommen muß. Es ist nicht

richtig, den "vierdimensionalen Winkel" v als den Winkel im Konfigurationsraum zwischen r_1 und r_2 anzusehen.

Die Ergebnisse mit gekoppelten Oszillatoren haben sich zwar als schlechter als die Vergleichsdaten herausgestellt, doch sind sie wesentlich besser als die, die sich aus Oszillatoren-Ansätzen ohne Verwendung der Transformation $x_j^2 = r_j$ ergeben.

Führt man eine Entwicklung nach dem vollständigen System der Oszillatoren aus¹⁾ und verwendet nur den Grundzustand $|00,00,00\rangle$, so ergibt sich für die Energie des He $E = -2,301$ (79 %). Die Hinzunahme der Zustände $|10,00,00\rangle$ und $|10,10,00\rangle$ verbessert das Ergebnis auf 80 % des experimentellen Wertes. Selbst, wenn mit den Zuständen $|30,00,00\rangle$ usw. gerechnet wird, ergibt sich nur 92 % der gemessenen Energie, wogegen die obige Rechnung dafür 98 % liefert.

1) M. Moshinsky, The Harmonic Oscillator In Modern Physics: From Atoms to Quarks, Gordon and Breach Science Publishers, New York London Paris, 33 (1969)

2. Verbesserungen der Näherung

a) Willkürliches Polynom

Setzt man nun in der Wellenfunktion auch angeregte Zustände, im einfachsten Fall $\Psi_i^{1,0}(\varphi_i)$ (vgl. Seite 20), an, so lautet der Ansatz

$$\prod_{j=1}^2 \left\{ \Psi_j^{0,0}(\varphi_j) + \alpha_j \Psi_j^{1,0}(\varphi_j) \right\}$$

Mit $\Psi_j^{0,0}(\varphi_j) = \exp(-\frac{a_j}{2} \varphi_j^2)$; $\Psi_j^{1,0}(\varphi_j) = \{1 - \frac{a_j}{2} \varphi_j^2\} \exp(-\frac{a_j}{2} \varphi_j^2)$ und nach der Rücksubstitution $\varphi_{1,2} = \varphi_1 \pm \varphi_2$ findet man:

$$\begin{aligned} \Phi^{(1)}(1+\alpha_1)(1+\alpha_2) \left\{ 1 - \left(\frac{\alpha_1}{\alpha_1+1} \frac{a_1}{2} + \frac{\alpha_2}{\alpha_2+1} \frac{a_2}{2} \right) (x_1^2 + x_2^2) - \left(\frac{\alpha_1}{\alpha_1+1} a_1 - \frac{\alpha_2}{\alpha_2+1} a_2 \right) x_1 x_2 \cos v + \right. \\ \left. + \frac{\alpha_1}{\alpha_1+1} \frac{\alpha_2}{\alpha_2+1} \frac{a_1}{2} \frac{a_2}{2} \left[(x_1^2 + x_2^2)^2 - 4 x_1^2 x_2^2 \cos^2 v \right] \right\} \exp \left[- \frac{a_1 + a_2}{2} (x_1^2 + x_2^2) - (a_1 - a_2) x_1 x_2 \cos v \right] \end{aligned}$$

Da die in $x_1 x_2 \cos v$ und $(x_1^2 + x_2^2)$ linearen Glieder bei kleinen Koeffizienten durch eine Entwicklung des Exponenten zum Verschwinden gebracht werden können, bleiben sie jetzt außer acht. Von dem restlichen Polynom wird nur $x_1^2 x_2^2$ berücksichtigt, so daß der Ansatz lautet:

$$(1 + c x_1^2 x_2^2) \exp(-a(x_1^2 + x_2^2) - b x_1 x_2 \cos v) .$$

Die Terme analog (71) sind zu umfangreich; sie werden deswegen nicht angegeben.

Das Resultat für den Grundzustand des Heliums entnimmt man der folgenden Zusammenstellung

Energie	a	b	c
-2,8498	1,5729	0,1314	-0,0556
-2,8424	1,6853	0,1338	0,0

Die Veränderung gegenüber der bisherigen Rechnung ($c = 0$) ist dem Aufwand nicht angemessen. Auf diese Weise kann keine entscheidende Verbesserung erreicht werden.

b) Eigenfunktion modifizierter gekoppelter Oszillatoren

Läßt man sich vom fiktiven Oszillator-Potential leiten, dann ist nach $\Omega_i = \Omega$ und $w_i = w$ für alle i der einfachste Fall, wenn die Diagonalelemente voneinander verschie-

den sind. $V = \frac{1}{2} \{ -\Omega_1^2 r_1^2 + \Omega_2^2 r_2^2 + \omega^2 (r_1 - r_2)^2 \}$

Die Eigenwerte sind $\lambda_{1,2} = \frac{\Omega_1^2 + \Omega_2^2}{2} - \omega^2 \pm \sqrt{\left(\frac{\Omega_1^2 - \Omega_2^2}{2}\right)^2 + \omega^4}$;
 $\frac{1}{\sqrt{1+\alpha^2}}(r_1 + \alpha r_2)$ und $\frac{1}{\sqrt{1+\alpha^2}}(-\alpha r_1 + r_2)$ mit $\alpha = \frac{1}{\omega^2} \left\{ \left(\frac{\Omega_1^2 - \Omega_2^2}{2}\right)^2 + \omega^4 - \frac{\Omega_1^2 - \Omega_2^2}{2} \right\}$

gehören als Eigenvektoren dazu. Die Eigenfunktion

$\exp(-\frac{\lambda_1}{2} r_1^2) \exp(-\frac{\lambda_2}{2} r_2^2)$ nimmt mit neuen Parametern (auf Umrechnungen wird verzichtet) folgende Gestalt an:

$$\exp(-a_1 x_1^2 - a_2 x_2^2 - b x_1 x_2 \cos v)$$

Sie muß symmetrisiert werden

$$(74) \{ \exp(-a_1 x_1^2 - a_2 x_2^2) + \exp(-a_2 x_1^2 - a_1 x_2^2) \} \exp(-b x_1 x_2 \cos v)$$

Die Ergebnisse der analog zum Fall $a_1 = a_2$ durchgeführten Rechnungen zeigt Tabelle 14.

Es ergeben sich die bekannten Effekte $a_2 < Z$ und $a_1 > Z$, die durch Abschirmung bzw. dadurch, daß das äußere Elektron das innere an den Kern herandrückt, erklärt werden können.¹⁾

Der Mittelwert $\frac{1}{2}(a_1 + a_2)$ liegt nur geringfügig über dem 2-Parameter-Beispiel. b ist ebenfalls in der Größenordnung wie vorher.

Der Vergleich von $\frac{\Omega_1}{2}, \frac{\Omega_2}{2}, \frac{\lambda_1}{2}, \frac{\lambda_2}{2}$ für $Z = 2$ bzw. 6 zeigt, daß $a_i \approx \frac{\Omega_i}{2} \approx \frac{\lambda_i}{2}$ gilt, d.h. die Oszillatoren sind nur schwach (und werden mit zunehmendem Z immer schwächer) gekoppelt. Jedoch ist die Kopplungskonstante $(\frac{\omega}{2})^2$ in beiden Fällen ungefähr gleich.

Wesentlicher Gesichtspunkt ist, daß die Energiewerte durch das Aufspalten von a stark verbessert werden. Sie nähern sich den Hylleraas-ähnlichen Rechnungen mit zwei Parametern.

Dies gilt auch für den empfindlichsten Test, das H^- -Ion. Hier wird die Elektron-Elektron-Abstoßung am stärksten wirksam. Das Modell liefert eben noch tragbare Ergebnisse (s. unten). Wegen des asymptotischen Verhaltens der Wellenfunktion wurde von Chandrasekhar²⁾ bei Rechnungen

1) Handbuch der Physik, a. a. O., 35, 244 (1957)

2) Handbuch der Physik, a. a. O., 35, 242 (1957). Hier findet man eine Beschreibung des Verfahrens.

Tabelle 14

Energien des Grundzustands He-artiger Atome der Ladungszahl Z

Die Gegenüberstellung enthält jeweils in der ersten Zeile den experimentellen Wert, dann das hier besprochene Modell, das vorige Modell ($a_1=a_2$) und schließlich die Energie der Hylleraas-ähnlichen Rechnungen.

Z	Energie	a_1	$\frac{1}{2}(a_1+a_2)$	a_2	b
2	- 2,9037				
	- 2,8799	2,1475	1,6914	1,2353	0,1141
	- 2,8414		1,6867		0,1340
	- 2,8896				
3	- 7,2799				
	- 7,2524	3,2588	2,6914	2,1241	0,1221
	- 7,2004		2,6857		0,1389
	- 7,2668				
4	-13,6558				
	-13,6235	4,3820	3,6912	3,0004	0,1253
	-13,5588		3,6857		0,1414
	-13,6429				
5	-22,0317				
	-21,9933	5,4978	4,6913	3,8848	0,1274
	-21,9171		4,6862		0,1428
	-22,0186				
6	-32,4092				
	-32,3623	6,6062	5,6917	4,7772	0,1291
	-32,2754		5,6868		0,1438
	-32,3940				

Z	$\frac{\Omega_1}{2}$	$\frac{\Omega_2}{2}$	$(\frac{w}{2})^2 Z$	$\frac{\lambda_1}{2}$	$\frac{\lambda_2}{2}$	ϵ_1'
2	2,1927	1,3123	0,097	2,1510	1,2318	$0,998\epsilon_1 + 0,062\epsilon_2$
6	6,6619	4,8539	0,122	6,6085	4,7750	$0,999\epsilon_1 + 0,035\epsilon_2$

nach Hylleraas, ähnlich wie hier, als Ansatz

$\{\exp(-a_1' r_1 - a_2' r_2) + \exp(-a_2' r_1 - a_1' r_2)\} (1 + b' r_{12})$
gewählt.

	$E_{\text{ionis.}}$	$a_1 (a_1')$	$a_2 (a_2')$	$b (b')$
Oszillator	0,0154	1,0405	0,2916	0,0499
Chandrasekhar	0,0135	1,039	0,283	0,0
	0,0259	1,075	0,478	0,312

Die Näherung (62) liefert für $b' = 2b = 0,1$.

Einen Eindruck, wie durch das Aufspalten von a die Energie vermindert wird, gibt Abbildung 3. Bei festem b ist die Energie über der von a_1 und a_2 aufgespannten Ebene aufgetragen. Wenn man von der Diagonalen $a_1=a_2$ weggeht, gelangt man in bestimmten Bereichen (symmetrisch zur Geraden $a_1=a_2$) zu tieferen Energien als entlang der Diagonalen (2-Parameter-Fall), wo man nur ein relatives Minimum findet. Dieses Ergebnis ist als Sattelpunktverhalten bekannt.¹⁾

Erst der Ansatz (74) läßt die von Hylleraas verwendeten Terme in t^2 zu. Formt man (74) mit der Standard-Näherung (62) um und übernimmt die Koordinaten u, s, t , so ergibt sich nach Abspalten des symmetrischen Teils:

$$\exp\left\{-\frac{a_1 a_2}{2}(x_1^2 x_2^2) - b x_1 x_2 w v\right\} \left[\exp\left\{-\frac{a_1 a_2}{2}(x_1^2 - x_2^2)\right\} + \exp\left\{\frac{a_1 - a_2}{2}(x_1^2 - x_2^2)\right\} \right] \\ = \frac{1}{2} \exp\left\{-\frac{a_1 + a_2 + 2b}{2}s\right\} \left\{ 1 + \frac{1}{2} \left(\frac{a_1 - a_2}{2}\right)^2 t^2 + 2b u + \dots \right\}$$

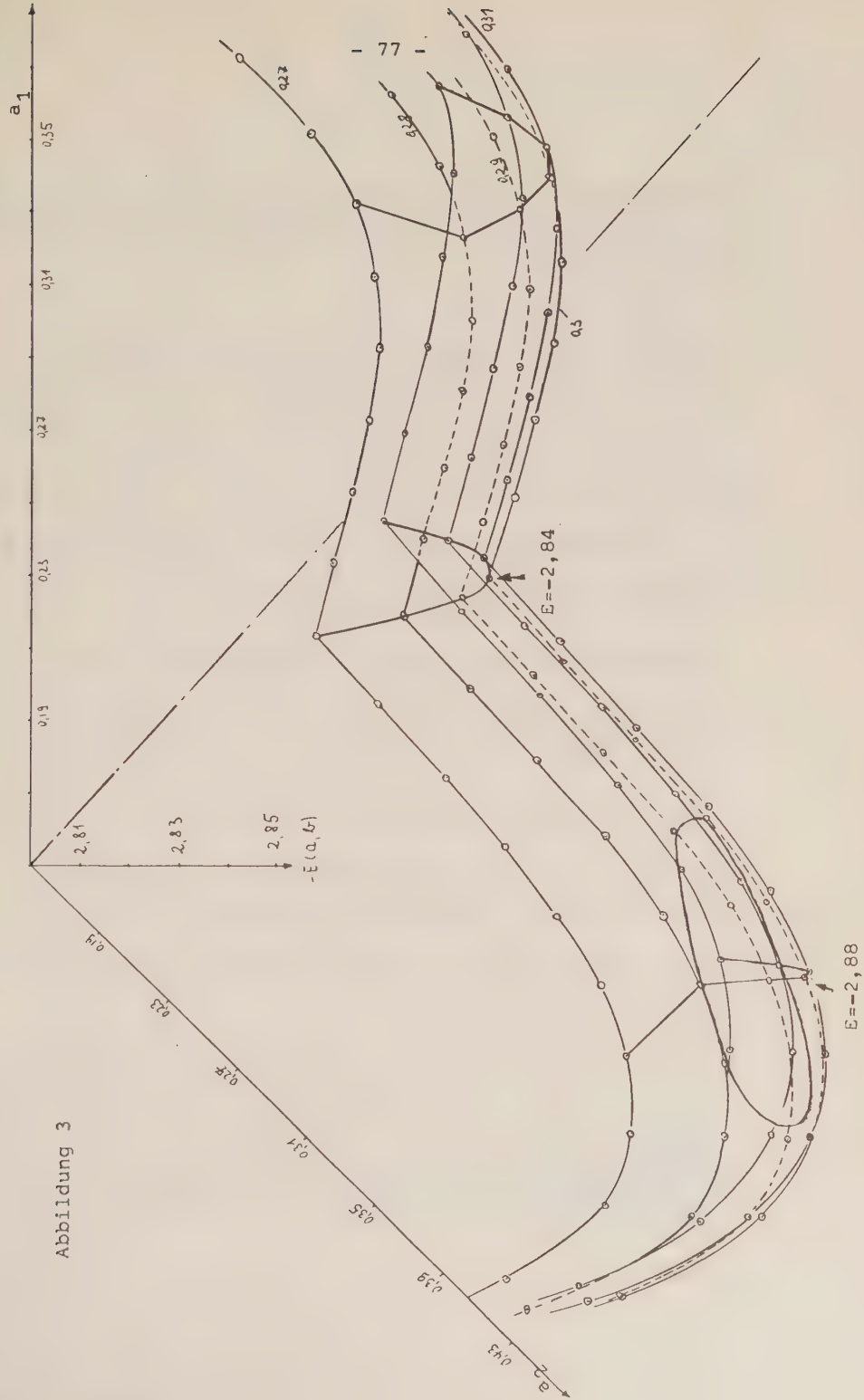
Der Parametervergleich ergibt: (bei He)

	$k = a_1 + a_2 + 2b$	$c_1 = 2b/k$	$c_2 = \frac{1}{2} \left(\frac{a_1 - a_2}{2}\right)^2 / k^2$
Oszillator 3 Param.	3,725	0,061	0,007
2 Param.	3,78	0,07	0,0
Hylleraas (Gombàs)	3,63	0,08	0,01

Charakteristisch ist, daß die Verbesserung ohne Entwicklung erreicht wurde. Es ist nur der Grundzustand eines

1) C.A. Coulson, Note on the Saddle-Point Character of Hartree and Hartree-Fock Wave Functions in: P.O. Löwdin (Hrsg.) Quantum Theory of Atoms, Molecules and The Solid State, New York London, 97 (1966)

Abbildung 3



modifizierten Oszillator-Potentials verwendet worden. Eine zusätzliche Entwicklung könnte gegebenenfalls bessere Werte liefern.

c) andere Möglichkeiten

Um weitere Verbesserungen zu erreichen, wird der Zustand jedes nach der Entkopplung entstandenen Oszillators durch eine Reihe aus den Zuständen $\Psi_i^{n_i N}(\varphi_i)$ ((34), Seite 20) ausgedrückt. Der Gesamtzustand wird dann das Produkt

$$(75) \quad \prod_{i=1}^2 \{ \Psi_i^{0,0}(\varphi_i^1) + \gamma_2^1 \Psi_i^{1,0}(\varphi_i^1) + \gamma_3^1 \Psi_i^{1,1}(\varphi_i^1) + \dots \}, \quad \Psi_i^{0,0}(\varphi_i^1) = \exp\left(-\frac{\lambda_2}{2} \varphi_i^{1,2}\right)$$

$$(76) \quad \Psi_i^{1,0}(\varphi_i^1) = \left\{1 - \frac{\lambda_2}{2} \varphi_i^{1,2}\right\} \exp\left(-\frac{\lambda_2}{2} \varphi_i^{1,2}\right), \quad \Psi_i^{1,1}(\varphi_i^1) = \left(\frac{\lambda_2}{2} \varphi_i^{1,2}\right) \left\{1 - \frac{\lambda_2}{2} \varphi_i^{1,2}\right\} \exp\left(-\frac{\lambda_2}{2} \varphi_i^{1,2}\right).$$

Wenn man nur die angegebenen Funktionen beachtet und gleichzeitig Glieder in $\varphi_i^{1,2}$ wegläßt, findet man

$$\exp\left(-\frac{\lambda_2}{2} \varphi_i^{1,2} - \frac{\lambda_2}{2} \varphi_i^{2,2}\right) \left\{ 1 + \frac{\gamma_2^1 - \gamma_2^2}{1 + \gamma_2^1} \frac{\lambda_2}{2} \varphi_i^{1,2} + \frac{\gamma_3^2 - \gamma_2^2}{1 + \gamma_2^1} \frac{\lambda_2}{2} \varphi_i^{2,2} \right\} (1 + \gamma_2^1)(1 + \gamma_2^2)$$

Aus dieser Näherung ist nicht zu ersehen, welcher Zustand den Beitrag zum Polynom bewirkt. Ob Einteilchen-Zustände mit Drehimpulsen 1, $1 > 0$, in der Entwicklung berücksichtigt werden müssen, läßt sich erst aus den Ergebnissen mit höheren Potenzen ablesen. Der Einfachheit halber gelte $\gamma_3 = 0$.

Nach Ersetzen von φ_i^1 durch $(\varphi_1 + \alpha \varphi_2) \frac{1}{\sqrt{1+\alpha^2}}$ bzw. $(-\alpha \varphi_1 + \varphi_2) \frac{1}{\sqrt{1+\alpha^2}}$ folgt

$$\exp\left\{-\left(\frac{\lambda_2^1}{2} + \frac{\lambda_2^2}{2} \alpha^2\right) \frac{1}{1+\alpha^2} X_1^2 - \left(\frac{\lambda_2^1}{2} \alpha^2 + \frac{\lambda_2^2}{2}\right) \frac{1}{1+\alpha^2} X_2^2 - \frac{\alpha}{1+\alpha^2} (\lambda_1 - \lambda_2) X_1 X_2 \cos v\right\} * \\ * \left\{ 1 - \left(\frac{\gamma_2^1}{1+\gamma_2^1} \frac{\lambda_2^1}{2} + \frac{\gamma_2^2}{1+\gamma_2^1} \frac{\lambda_2^2}{2} \alpha^2\right) \frac{1}{1+\alpha^2} X_1^2 - \left(\frac{\gamma_2^1}{1+\gamma_2^1} \frac{\lambda_2^1}{2} \alpha^2 + \frac{\gamma_2^2}{1+\gamma_2^1} \frac{\lambda_2^2}{2}\right) \frac{1}{1+\alpha^2} X_2^2 - \frac{\alpha}{1+\alpha^2} \left(\frac{\gamma_2^1}{1+\gamma_2^1} \lambda_1 - \frac{\gamma_2^2}{1+\gamma_2^1} \lambda_2\right) X_1 X_2 \cos v \right\}$$

oder kürzer

$$(77) \quad (1 + c_1 x_1^2 + c_2 x_2^2 + d x_1 x_2 \cos v) \exp(-a_1 x_1^2 - a_2 x_2^2 - b x_1 x_2 \cos v)$$

Die neuen Parameter sind nicht unabhängig voneinander. Sie werden trotzdem getrennt variiert. Mit dem symmetrisierten Ansatz (77) liefert die Rechnung für den Grundzustand des Heliums die folgenden Daten, wobei zum Vergleich die Rechenergebnisse des 3-Parameter-Falles noch einmal aufgeführt werden:

	Energie	a_1	a_2	b	$\Delta E\%$
3 Param.	-2.8799	2,1475	1,2353	0,114	0,8
6 Param.	-2,8910	2,0648	1,4671	-0,223	0,4
		$c_1 = -0,2270$	$c_2 = 0,4642$	$d = -0,4348$	

Es fällt vor allem auf, daß b das Vorzeichen wechselt.

Nach Entwicklung des Terms $\exp(-bx_1x_2\cos v)$ sind die linearen Glieder jedoch nicht mehr grundsätzlich verschieden.

Einen genaueren Einblick in die Struktur erhält man, wenn diese Parameter wie in (75) und (76) dargestellt werden.

Aus a_1 , a_2 und b folgen eindeutig λ_1 , λ_2 und α . Aus zwei weiteren Größen, z.B. c_1 und c_2 , bestimmt man γ . d liegt damit fest. Der Vergleich mit dem gefundenen Wert kann als Test für das unterstellte Modell dienen.

Es stellt sich eine beträchtliche Abweichung heraus. Da diese Darstellung jedoch unübersichtlich ist, wird auch das Polynom als Summe zweier Quadrate angegeben, die eigentlich mit denen des Exponenten übereinstimmen sollten:

im 3-Parameter-Fall

$$(78) \exp\{-2,151(0,998\varphi_1+0,062\varphi_2)^2-1,232(-0,062\varphi_1+0,998\varphi_2)^2\}$$

im 6-Parameter-Fall

$$\exp\{-2,085(0,984\varphi_1-0,178\varphi_2)^2-1,447(0,178\varphi_1+0,984\varphi_2)^2\} \times \\ \times [1-0,139 \cdot 2,085(0,961\varphi_1+0,277\varphi_2)^2+0,364 \cdot 1,447(-0,277\varphi_1+0,961\varphi_2)^2]$$

Weil aus der Tabelle auf Seite 66 zu ersehen ist, daß die Energie unempfindlich gegenüber Veränderungen von c_1 und c_2 ist (im übrigen wird ihr Betrag mit Verbesserung der Energie kleiner), braucht man hierin keine schwerwiegenden Bedenken gegen das Modell zu sehen.

Sie können sogar abgeschwächt werden, wenn man auf Orthogonalität von Ψ^{40} und Ψ^{10} verzichtet. Nun ist es möglich, die Frequenzen dieser Eigenfunktionen als verschieden anzunehmen. Ψ^{40} soll die Werte des 3-Parameter-Falles enthalten.

$$\exp(-a_1^0 x_1^2 - a_2^0 x_2^2 - b^0 x_1 x_2 \cos v) * \\ * \{1 + P \cdot \exp(-(a_1 - a_1^0) x_1^2 - (a_2 - a_2^0) x_2^2 - (b - b^0) x_1 x_2 \cos v)\}$$

Die Differenzen im Exponenten sind relativ klein. Wenn nur lineare Glieder der Taylorentwicklung beachtet werden, folgt:

$$\exp(-a_1^0 x_1^2 - a_2^0 x_2^2 - b^0 x_1 x_2 \cos v) * \\ * \{1 + (c_1 + a_1^0 - a_1) x_1^2 + (c_2 + a_2^0 - a_2) x_2^2 + (d + b^0 - b) x_1 x_2 \cos v\}$$

Das Polynom kann man darstellen als $1 - \alpha_1 \frac{\gamma_1}{2} \eta_1^2 - \alpha_2 \frac{\gamma_2}{2} \eta_2^2$

$$(79) \quad 1 - 0,070 \cdot 2,151(0,992 \eta_1 + 0,126 \eta_2)^2 + 0,194 \cdot 1,232(-0,126 \eta_1 + 0,992 \eta_2)$$

Der Größenordnung nach stimmen nun die Quadrate in (78) und (79) überein.

Es wäre sinnlos, hieraus etwa $\gamma_i^{\dagger}$, die ursprünglichen Entwicklungsparameter, berechnen zu wollen, da die Aussagekraft wegen der verwendeten Näherungen (Weglassen von $\eta_i^2 \eta_k^2$, Entwicklungen) zu stark reduziert worden ist.

Aus dieser Abschätzung läßt sich nicht unbedingt der Schluß ziehen, sie verbietet ihn aber auch nicht, daß die Korrelation durch angeregte Zustände eines Oszillators (mit rascher Konvergenz) beschrieben wird.

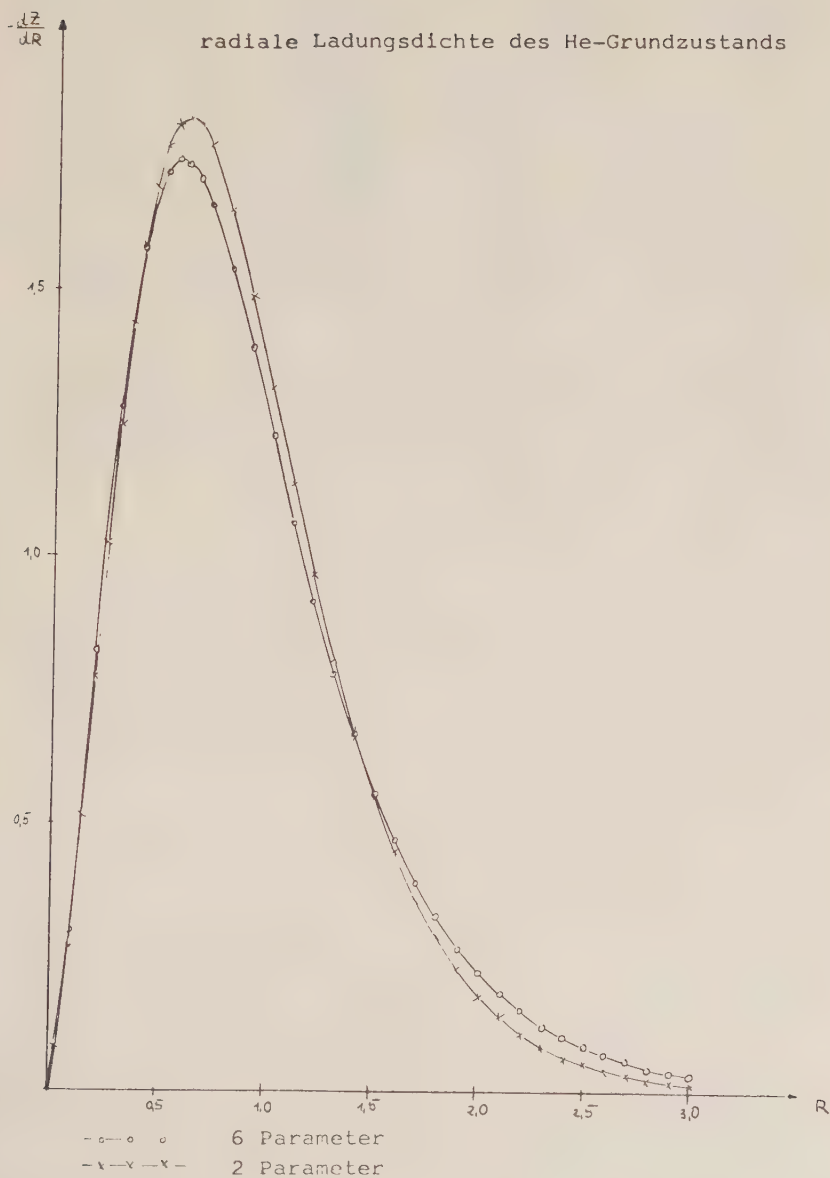
3. Wellenfunktionen, radiale Ladungsdichte

Neben der Energie ist auch die Wellenfunktion eine wesentliche Größe eines Atoms. Mit ihrer Hilfe werden weitere physikalisch interessante Daten berechnet. Daher ist ihre genaue Kenntnis wichtig.

Aus anderen Rechnungen ist bekannt, daß bei mehr Parametern die Ladungsdichte für große Abstände vom Ursprung größere Werte annimmt, als bei wenigen Parametern. Zwar wird die Abschirmung $(Z - a_2)$ nicht mehr so stark wirksam, dafür nimmt aber die Ladungsüberhöhung $(a_1 - Z)$ ab. (vgl. S. 79)

Dies zeigt sich auch hier. Als Beispiel wird in Abb. 4 die Ladungsdichte von He gegen den Radius für 2 bzw. 6 Parameter aufgetragen.

Abbildung 4



Den Vergleich dieser Ergebnisse mit den Daten aus der Literatur¹⁾ ermöglichen die Abb. 5 und 6. Zwei daraus abgelesene Werte werden noch einmal zusammengestellt:

		$(-\frac{dZ}{dR})_{\max}$	$R_{\max}$	$(-\frac{dZ}{dR})$	R
H^-	exper.	0,66	1,14	0,49	2
	3 Param.	0,63	1,14	0,47	2
He	exper.	1,76	0,54	0,24	2
	6 Param.	1,74	0,56	0,23	2
Li^+	exper.	2,90	0,36	0,02	2
	3 Param.	2,90	0,37	0,01	2

Im Rahmen der Ablesungenauigkeit der Abb. 6 (ca. 0,02) besteht bis auf H^- (nur 3 Parameter, Elektron-Elektron-Abstoßung am stärksten wirksam) vollständige Übereinstimmung.

4. Angeregte S-Zustände

Als Variationsansatz für die Zustände 2^1S und 2^3S wird die Funktion (77) verwendet. Für den Fall 2^3S hat man sie zu antisymmetrisieren. Im anderen Fall ist sie symmetrisch, doch muß die Wellenfunktion zu der des Grundzustandes orthogonal sein. Die entsprechende Bedingung $\int \psi_{\text{Grund}}^{6\text{Par.}} \psi_A d\tau = 0$ kann explizit nach d' aufgelöst werden. Man erhält $d = d(a_1, a_2, b, c_1, c_2)$.

Die Ergebnisse der Variationsrechnung für beide Probleme zeigt Tabelle 15 .

Um die Struktur der gefundenen Wellenfunktion zu untersuchen, wird der Ansatz (77) näherungsweise in den 6-Parameter-Grundzustand und den "Rest" zerlegt ((80), Seite 84). $\psi_A = \psi_{\text{Grund}}^{6\text{Par.}} + \exp\left\{-\frac{\Delta_1}{2} r_1^2 - \frac{\Delta_2}{2} r_2^2\right\} P$ Die quadratische Form des für den angeregten Zustand zusätzlichen Terms lautet: $0,135 \cdot 2,151(0,994 r_1 + 0,111 r_2)^2 - 0,911 \cdot 1,232(-0,111 r_1 + 0,994 r_2)^2$ Wäre $\psi_{\text{Grund}}^{6\text{Par.}}$ nur der Grundzustand eines Oszillators $\psi_{(e_1)}^0 \psi_{(e_2)}^0$

1) Handbuch der Physik, a. a. O., 35, 241 (1957)

Verteilung der Ladungsdichte
Abbildung 5

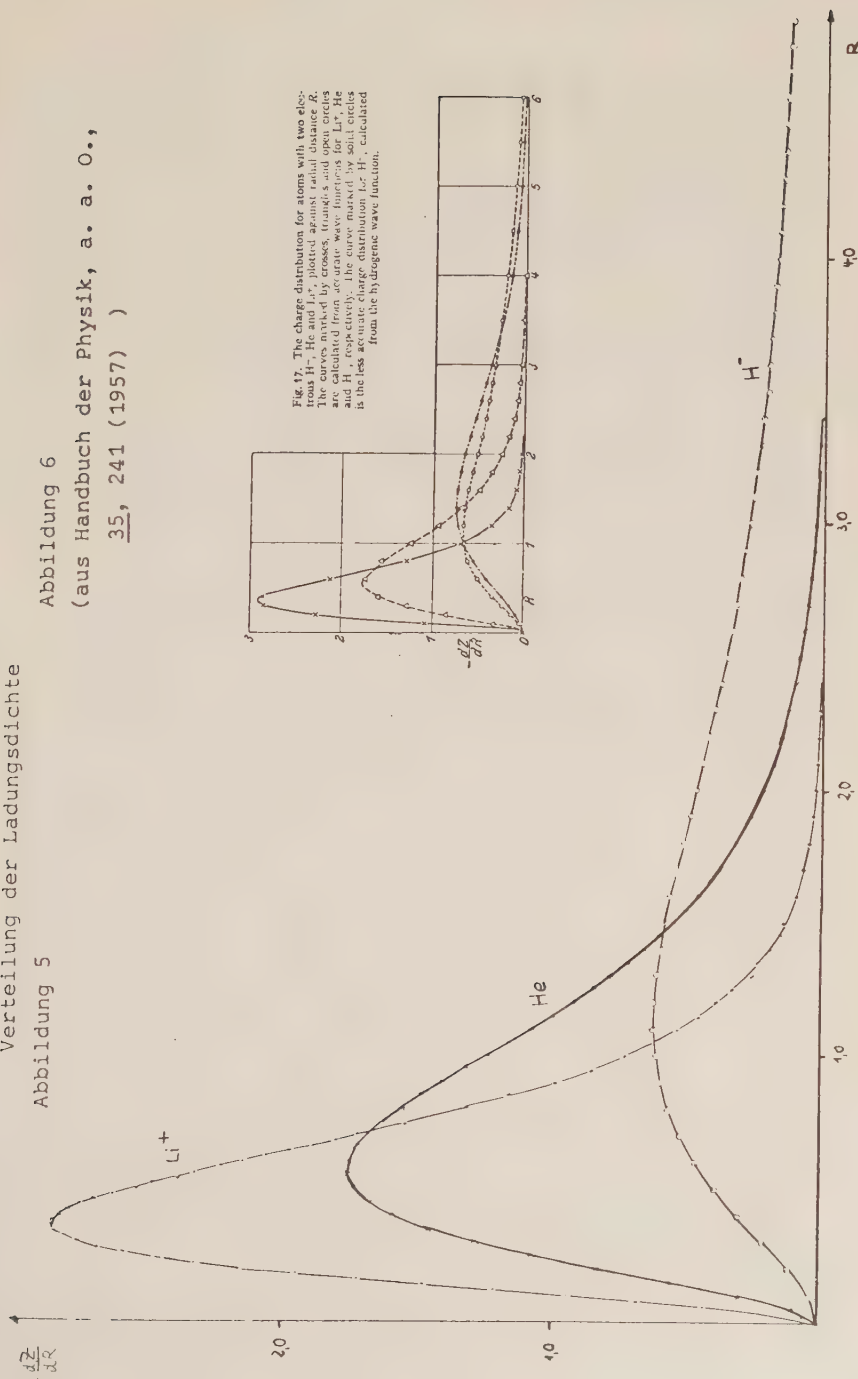


Abbildung 6
(aus Handbuch der Physik, a. a. O.,
35, 241 (1957))

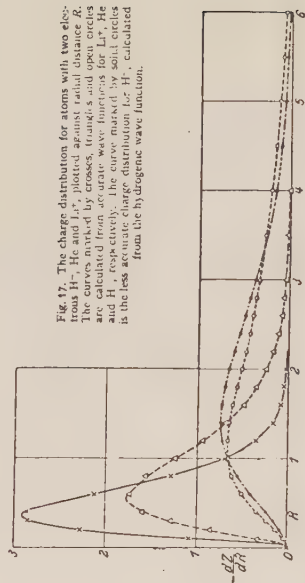


Fig. 17. The charge distribution for atoms with two electrons Li^+ , He and H^+ , plotted against radial distance R . The curves for Li^+ and He are calculated from accurate wave functions and the curve for H^+ is calculated from the less accurate wave function for H^+ , calculated from the hydrogenic wave function.

Tabelle 15

Ergebnisse der Variationsrechnung für angeregte Zustände

		Energie								
		Messung	¹⁾ Rechnung	a ₁	a ₂	b	c ₁	c ₂	d	
2 ³ S	He	-2,1752	-2,1749	0,0003	2,0059	0,6342	-0,0076	-0,0123	-1,4739	0,0919
	Li ⁺	-5,1107	-5,1106	0,0001	3,0487	1,1161	-0,0053	-0,2232	-2,2521	0,0839
2 ¹ S	He	-2,1466	-2,1262	0,0204	1,8764	0,5233	0,0100	0,3120	-0,8482	-

1) Handbuch der Physik, a. a. O., 35, 244, 246 (1957)

Zerlegung der Wellenfunktion

$$\exp(-a_1^6 x_1^2 - a_2^6 x_2^2 - b^6 x_1 x_2 \cos v) \cdot \exp((a_1^6 - a_1^6) x_1^2 + (a_2^6 - a_2^6) x_2^2 + (b^6 - b^6) x_1 x_2 \cos v) \cdot$$

$$\cdot \{ (1 + c_1^6 x_1^2 + c_2^6 x_2^2 + d^6 x_1 x_2 \cos v) + [(c_1^6 - c_1^6) x_1^2 + (c_2^6 - c_2^6) x_2^2 + (d^6 - d^6) x_1 x_2 \cos v] \} \approx$$

$$\approx \exp(-a_1^6 x_1^2 - a_2^6 x_2^2 - b^6 x_1 x_2 \cos v) \cdot$$

$$(80) \quad \cdot \{ (1 + c_1^6 x_1^2 + c_2^6 x_2^2 + d^6 x_1 x_2 \cos v) + [(c_1^6 - c_1^6 + a_2^6 - a_2^6) x_1^2 + (c_2^6 - c_2^6 + a_2^6 - a_2^6) x_2^2 + (d^6 - d^6 + c^6 - c^6) x_1 x_2 \cos v] \}$$

$$= \psi_{\text{Grund}}^{6\text{er}} + P \exp(-a_2^6 x_1^2 - a_2^6 x_2^2 - b^6 x_1 x_2 \cos v)$$

so ergäbe sich mit dem hinzukommenden Term (in 1. Näherung $-\frac{\lambda^2}{2} r_2^2 \exp(-\frac{\lambda}{2} r_1^2)$) gerade das Polynom $1 - \frac{\lambda}{2} r_1^2$. Die Gesamtwellenfunktion ließe sich nun als Produkt von $\psi(r_1^0)$ und der Eigenfunktion des angeregten Zustands auffassen $[\psi(r_1^0, r_2)]$.

Zu einem ähnlichen Ergebnis führt der Vergleich mit dem 3-Parameter-Fall bei Li^+ . Die Lösungsfunktion kann dargestellt werden als

$$\exp(-3,262(0,9985 r_1 + 0,0539 r_2)^2 - 2,120(-0,0539 r_1 + 0,9985 r_2)^2) \cdot \{1 - 0,001 \cdot 3,262(0,998 r_1 + 0,058 r_2)^2 - 0,591 \cdot 2,121(-0,058 r_1 + 0,998 r_2)^2\}$$

Auch hier ist zu ersehen, daß ein Teilchen im Grundzustand, das andere angeregt ist ($0,001 \ll 0,591$). Statt 1 ergibt der Koeffizient $\approx 0,6$. Der Grund wird darin liegen, daß man als Vergleich den modifizierten (6-Parameter-) Grundzustand hätte heranziehen müssen.

Im Fall 2^1S wurde versäumt, das Zwischenergebnis für d ausdrucken zu lassen, so daß eine ähnliche Betrachtung wie oben unterbleiben muß. Das Verhalten von c_1 und c_2 bestätigt jedoch grundsätzlich die oben getroffenen Feststellungen.

Die Abbildungen 7 und 8 stellen die mit Hilfe der gefundenen Parameter errechneten radialen Ladungsverteilungen bzw. Vergleichsdaten aus der Literatur dar.

Insgesamt zeigt sich, daß die Ergebnisse der These nicht widersprechen, daß angeregte Zustände auch (in guter Näherung) durch angeregte Zustände von Oszillatoren zu beschreiben sind, ohne auf Entwicklungen nach dem vollständigen System zurückgreifen zu müssen. Der noch freie Parameter hat sich so eingestellt, daß diese Interpretation möglich ist.

Neben einer vertretbaren Beschreibung der Wellenfunktionen liefert der vorgeführte Ansatz einen sehr genauen Energiewert. Dies gilt speziell für die 2^3S Zustände, während im anderen Fall der Fehler wesentlich größer ist.

Das schlechtere Ergebnis, das sich auch bei anderen Atomen, z. B. Gombàs¹⁾, zeigt (langsame Konvergenz mit der An-

1) Gombàs, a. a. O., 178 (1950)

Abbildung 6

radiale Verteilung der Ladungsdichte
angeregter Zustände

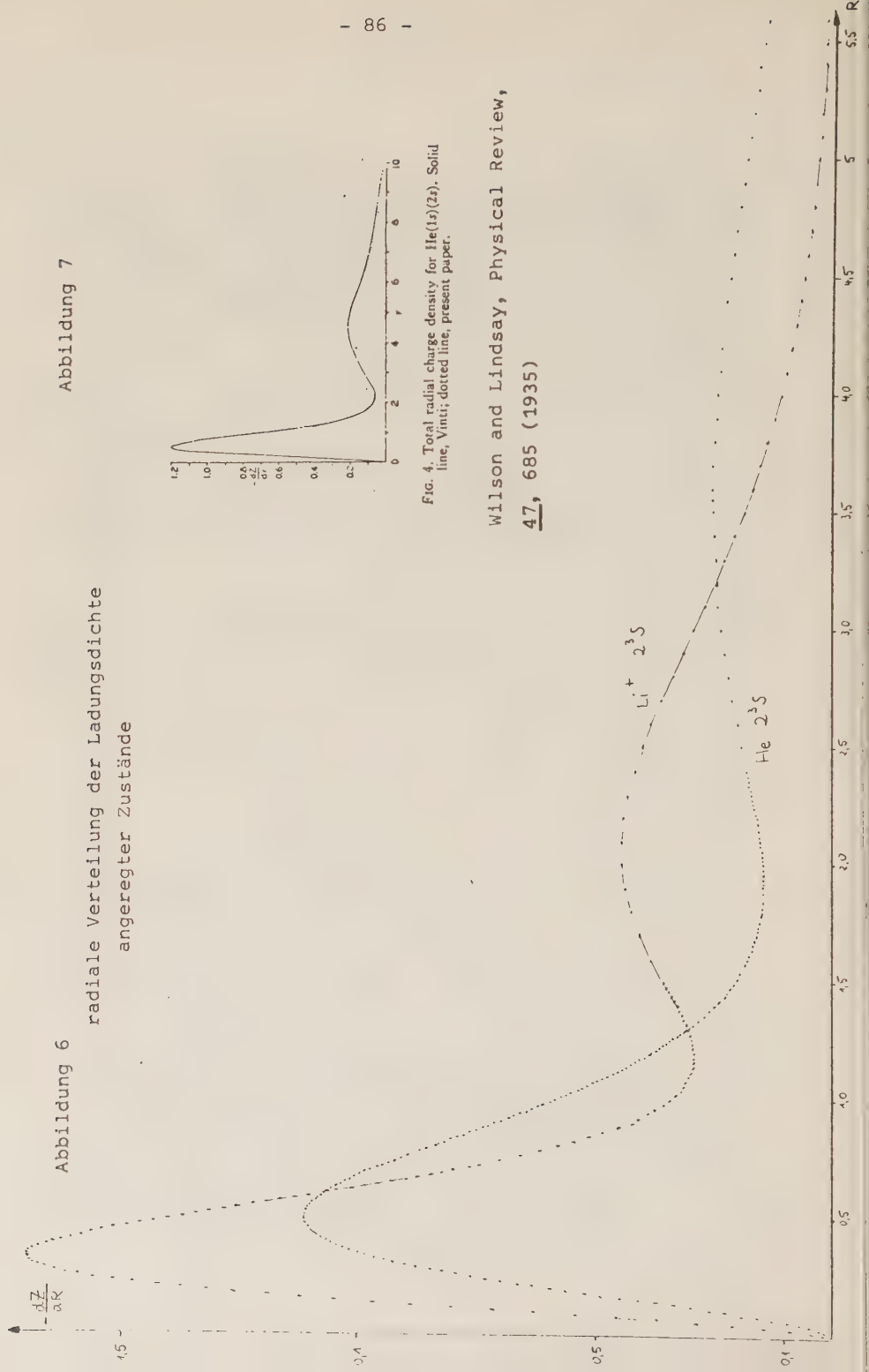


Abbildung 7

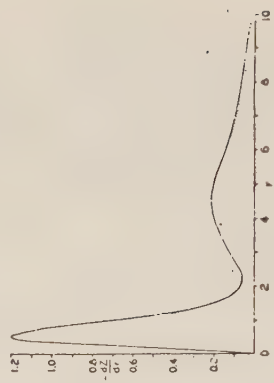


Fig. 4. Total radial charge density for He(1s)(2s). Solid line, Vinti; dotted line, present paper.

Wilson and Lindsay, Physical Review,
47, 685 (1935)

zahl der Parameter), kann darauf zurückgeführt werden, daß die Orthogonalitätsbedingung nur unzureichend erfüllt ist.

Wie oben beschrieben wurde, ist die Forderung nach Orthogonalität zur Wellenfunktion des Grundzustands dazu verwendet worden, einen Variationsparameter zu eliminieren. Es bot sich als leicht zu berechnende Größe der Koeffizient von $x_1 x_2 \cos v$ im Polynom der Näherungsfunktion an. Wegen der relativen Unempfindlichkeit der Energie gegenüber Veränderungen der Polynomkoeffizienten und der damit verbundenen "Breite" von d , kann dieser Parameter eine wenig geeignete Größe sein, um die Orthogonalität zu berücksichtigen.

Im übrigen kann sich gerade hier der Einfluß von Potenzen $\varphi_1^2 \varphi_\kappa^2$ als bedeutungsvoll erweisen, da sich wegen der Symmetrie ihr Einfluß nicht "kompensiert" sondern "addiert".

Erst unter Beachtung solcher Terme können weitergehende Vergleiche angestellt werden, was nicht Ziel dieser Arbeit war.

5. Anwendung des Modells auf Drei-Elektronen-Atome

Im folgenden Abschnitt wird skizziert, wie entsprechend der Grundidee dieser Arbeit eine Wellenfunktion für den Variationsansatz zu konstruieren ist.

Wieder ist das fiktive Oszillatoren-Potential der Ausgangspunkt. $V = \frac{1}{2} \left\{ \Omega^2 (\varphi_1^2 + \varphi_2^2 + \varphi_3^2) - \omega^2 [(\varphi_1 - \varphi_2)^2 + (\varphi_1 - \varphi_3)^2 + (\varphi_2 - \varphi_3)^2] \right\}$

Da sich oben gezeigt hat, daß Energiewerte und Wellenfunktionen durch Verwendung verschiedener Ω wesentlich verbessert werden, soll $\Omega_1 = \Omega_2 \neq \Omega_3$ gelten. (Man könnte sich (81) etwa vorstellen: $\Omega_1 = \Omega_2 = Z$, $\Omega_3 = Z-1$, $w^2 = 0,275 \cdot Z$.)

$$V = \frac{1}{2} \left\{ (\Omega_1^2 - 2w^2)(\varphi_1^2 + \varphi_2^2) + (\Omega_3^2 - 2w^2)\varphi_3^2 + 2w^2(\varphi_1\varphi_2 + \varphi_1\varphi_3 + \varphi_2\varphi_3) \right\}$$

Für die Eigenwerte λ_i findet man:

$$\lambda_1 = \sqrt{\Omega_1^2 - 3w^2} \quad \lambda_{2,3} = \left\{ \frac{\Omega_1^2 - \Omega_3^2}{2} \pm \frac{\Omega_1^2 - \Omega_3^2 + w^2}{2} \sqrt{1 + 2 \left(\frac{2w^2}{\Omega_1^2 - \Omega_3^2 + w^2} \right)^2} \right\}^{\frac{1}{2}}$$

Unter der Annahme $\alpha = 2 \left(\frac{2w^2}{\Omega_1^2 - \Omega_3^2 + w^2} \right)^2 \ll 1$ (mit den Daten (81))

bei $Z=3$ gilt $\alpha=0,16$) ergeben sich die Eigenvektoren

$$\varphi_1' = \frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi_1 - \varphi_2) \quad \varphi_2' \approx -\frac{w^2}{\Omega_1^2 - \Omega_3^2 + w^2}(\varphi_1 + \varphi_2) + \varphi_3 \quad \varphi_3' \approx \frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi_1 + \varphi_2) + \frac{2w^2}{\Omega_1^2 - \Omega_3^2 + w^2}\varphi_3$$

Die Konstruktion der Näherungswellenfunktion erfolgt wie in Kapitel III (Seite 39). Mit $n_2 = 1$ ist der Ausgangs-

(82) term $\exp \left(-\frac{\lambda_1}{2} \varphi_1'^2 - \frac{\lambda_2}{2} \varphi_2'^2 - \frac{\lambda_3}{2} \varphi_3'^2 \right) \left(1 - \frac{\lambda_2}{2} \varphi_2'^2 \right)$

Nach Vertauschung von φ_2 mit φ_3 wird die Differenz der Ausdrücke (82) gebildet und die Spinabhängigkeit berücksichtigt. Durch Addition analoger Terme gelangt man (vgl. (51)) zur vollständigen Wellenfunktion für den 3-Elektronen-Fall.

Die Umformung von (82) ergibt bis auf Glieder in $\left(\frac{2w^2}{\Omega_1^2 - \Omega_3^2 + w^2} \right)^2$

$$\exp \left\{ -\frac{\lambda_1 + \lambda_3}{4} (\varphi_1^2 + \varphi_2^2) + \frac{\lambda_1 - \lambda_3}{2} \varphi_1 \varphi_2 - \frac{\lambda_1}{2} \varphi_3^2 + \frac{w^2}{\Omega_1^2 - \Omega_3^2 + w^2} (\lambda_1 + \sqrt{2} \lambda_3) \varphi_3 (\varphi_1 + \varphi_2) \right\} \times$$

$$\times \left\{ 1 - \frac{\lambda_2}{2} [\varphi_3^2 - \frac{2w^2}{\Omega_1^2 - \Omega_3^2 + w^2} \varphi_3 (\varphi_1 + \varphi_2)] \right\}$$

$$\approx \exp \left\{ -\frac{\lambda_1 + \lambda_3}{4} (\varphi_1^2 + \varphi_2^2) - \frac{\lambda_2}{2} \varphi_3^2 \right\} \left(1 + \frac{\lambda_2}{2} \varphi_1 \varphi_2 \cos \nu_{12} + \frac{w^2}{\Omega_1^2 - \Omega_3^2 + w^2} (2\lambda_1 + \sqrt{2} \lambda_3) \varphi_3 (\varphi_1 + \varphi_2) - \frac{\lambda_1}{2} \varphi_1^2 \right)$$

Die Entwicklungen dürfen verwendet werden, wenn unterstellt wird, daß die Differenzen aus λ_i klein gegen λ_j sind. Der Koeffizient von $\varphi_3(\varphi_1 + \varphi_2)$ ist wegen Multiplikation mit $\frac{w^2}{\Omega_1 \Omega_2 + w^2}$ klein, so daß dieser Term gegenüber dem Glied in $\varphi_1 \varphi_2$ vernachlässigt werden kann.

$$(83) \quad \exp\left(-\frac{\lambda_1 + \lambda_2}{4}(x_1^2 + x_2^2) - \frac{\lambda_3}{2}x_3^2\right) \left\{ 1 - \frac{\lambda_1}{2}x_3^2 + \frac{\lambda_1 \lambda_2}{2} x_1 x_2 \cos \nu_{12} \right\}$$

Im Ortsraum des Coulomb-Potentials entspricht diesem Ausdruck die Funktion

$$(84) \quad \exp(-a_1(r_1 + r_2) - a_3 r_3) \left\{ 1 - c_3 r_3 + \frac{3}{2}(r_1 + r_2)d - 2d r_{12} \right\}$$

Huang ¹⁾ hat mit einer Wellenfunktion, die nicht $\frac{3}{2}d(r_1 + r_2)$ sondern $d(r_1 - r_2)^2$ enthält, die Energie sehr genau berechnet.

Ohne weitere Schwierigkeiten läßt sich auch mit (84) die von Huang ausführlich beschriebene Rechnung nachvollziehen. Es ist ebenfalls möglich, nach Transformation des Δ -Operators ($r_j = x_j^2$) den Näherungsansatz (83) zu verwenden.

Im Ergebnis laufen diese Rechnungen auf einen Vergleich der Parameter hinaus. Er ist aber erst dann interessant, wenn außer dem Grundzustand auch andere Zustände behandelt worden sind, wozu umfangreiche Rechnungen nötig sind.

1) Kun Huang, Physical Review, 70, 197 (1946)

VII Zusammenfassung

Ausgangspunkt dieser Arbeit war die Erkenntnis, daß Eigenfunktionen und Eigenwerte für das Wasserstoffatom aus den entsprechenden Größen eines vierdimensionalen Oszillators hergeleitet werden können. Die Idee bestand nun darin, zu untersuchen, wie diese Tatsache auf Mehr-Teilchen-Probleme zu übertragen ist.

In Kapitel III ergab sich, daß eine einfache Übertragung wie in Kapitel II für das Ein-Teilchen-System im Fall mehrerer Teilchen nicht möglich ist. Die Untersuchung gab jedoch Hinweise, wie möglicherweise verwandte Strukturen entstehen können. Sie führten zu zwei Näherungsansätzen.

Eine etwas ad hoc anmutende Überlegung in Kapitel IV zeigte die Möglichkeit, viele Energiewerte aus wenigen plausiblen Annahmen über das System gekoppelter Oszillatoren zu gewinnen. Bei genaueren Rechnungen (Kapitel VI) bestätigten sich die Annahmen und ergaben insgesamt gesehen tragbare Übereinstimmungen der Parameter.

In den Kapiteln V und VI wurden die erwähnten Näherungen besprochen und verschiedene Zustände damit berechnet. Das erste Beispiel entspricht im Prinzip dem bekannten Verfahren von Hylleraas. Dies wird u. a. an den Rechenergebnissen deutlich; sie liegen weitgehend bei den bekannten Resultaten.

Eine zweite Näherung, die weniger Voraussetzungen verlangte, zeigte stärkere Abweichungen von den Werten des vorhergehenden Falles. Doch konnten sinnvolle Verbesserungen in Übereinstimmung mit der Grundidee (gekoppelte Oszillatoren mit verschiedenen Kopplungskonstanten) angebracht werden. Sie verminderten die Diskrepanzen.

Im Fall angeregter He-artiger Zustände ließ sich das Verhalten, wenn auch nicht mehr so klar, durch angeregte Zustände von Oszillatoren beschreiben.

Insgesamt hat sich ergeben, daß Zustände von Mehr-Elektronen-Atomen durch geeignete Zustände gekoppelter Oszillatoren dargestellt werden können. Die Ergebnisse, speziell für die Energie, besitzen ausreichende Genauigkeit. Sofern man sich über den Näherungscharakter im klaren bleibt, sind die durchgeführten Rechnungen vertretbar.

Energien, Wellenfunktionen und Parameter sind durchaus mit entsprechenden Größen anderer bekannter Näherungen vergleichbar und stimmen in ungünstigsten Fällen wenigstens der Größenordnung nach überein.

Weitere Verfeinerungen und Ergänzungen des Modells sind möglich, erweisen sich aber wegen des Zeitaufwands für die numerischen Berechnungen (des Wechselwirkungsterms) als zu aufwendig.

Literaturverzeichnis

- V. Fock, Z. Physik, 98, 145 (1935)
- G. Györgyi, Nuovo Cimento, 53 A, 717 (1968)
- A. Giovannini und T. Tonietti, Nuovo Cimento, 54 A, 1 (1968)
- L. Infeld and T. E. Hull, Rev. Mod. Phys., 23, 21 (1951)
- M. Moshinsky, The Harmonic Oscillator In Modern Physics:
From Atoms to Quarks, Gordon and Breach Science
Publishers, New York London Paris (1969)
- P. Gombàs, Theorie und Lösungsmethoden des Mehrteilchenpro-
blems in der Wellenmechanik, Verlag Birkhäuser,
Basel (1950)
- H. A. Bethe und E. E. Salpeter, Quantum Mechanics of One-
and Two-Electron Systems
in: S. Flügge (Hrsg.), Handbuch der Physik, Springer-Ver-
lag, Berlin Göttingen Heidelberg, 35 (1957)
- I. N. Sneddon, Spezielle Funktionen der mathematischen Phy-
sik, Bibliographisches Institut Mannheim (1963)
- A. Erdélyi, W. Magnus, F. Oberhettinger, Higher Transcen-
dental Functions, McGraw-Hill Book Company, New
York Toronto London, 1 (1953)
- D. R. Bates, Quantum Theory, Academic Press, New York and
London, 1 (1961)
- J. Meixner und F. W. Schäfke, Mathieusche Funktionen und
Sphäroidfunktionen, Springer-Verlag, Berlin Göt-
tingen Heidelberg (1954)
- H. Ruder, Z. Naturforsch., 23 a, 580 (1968)
- J. C. Slater, Quantum Theory Of Atomic Structure, McGraw-
Hill Book Company, New York Toronto London, 2 (1960)
- G. Erens, Bound-State Properties Of A Model Three-Nucleon
System Calculated With A Hyperspherical Function
Basis (Dissertation), Universität Amsterdam (1970)
- A. Eucken (Hrsg.), Landolt-Börnstein, Zahlenwerte und Funk-
tionen, Atom- und Molekularphysik, 1. Teil Atome
und Ionen, Springer-Verlag, Berlin Göttingen Hei-
delberg (1950)

- H. Diehl, S. Flügge, U. Schröder, A. Völkel und A. Weiguny,
Z. Physik, 162, 1 (1961)
- J. M. Ryshik, I. S. Gradstein, Summen-, Produkt- und Integral-Tafeln, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin (1957)
- C. A. Coulson, Note on the Saddle-Point Character of Hartree and Hartree-Fock Wave Functions
in: P. O. Löwdin (Hrsg.), Quantum Theory of Atoms, Molecules and The Solid State, New York London (1966)
- Kun Huang, Phys. Rev., 70, 197 (1946)

Herrn Professor Dr. W. Inthoff danke ich für die
Anregung zu dieser Arbeit und für seine fördernde
Unterstützung.

Lebenslauf

Name: Christoph Biermann

geb.: 21.3.1942 in Wanzleben/Börde

Eltern: Gustav Biermann, Landwirt
Liddy Biermann, geb. Kanemeier

Ehefrau: Hede Biermann, geb. Müller; Lehrerin

Kinder: Christine (geb. am 22. 6.1970)
Henning (geb. am 16.10.1972)

Schulen: Grundschule Wanzleben - bei Magdeburg (DDR) -
bis Ende 1952;
nach Flucht der Eltern:
vom Herbst 1953 bis zum Abitur im Frühjahr
1962 Besuch des Gymnasiums in Alzey (neu-
sprachlicher Zweig);
anschließend Studium der Physik in Mainz;
Diplom-Examen im Februar 1969;

Tätigkeiten: von Juli 1970 bis April 1974 Assistent
(m. d. V. b.) am Institut für Physik der
Johannes Gutenberg-Universität Mainz;
seit Mai 1974 wissenschaftlicher Angestell-
ter im Ressort Planung und Struktur der
Johannes Gutenberg-Universität Mainz

